

# SYSTEM HAVING DLC CONTACTING FACES, METHOD FOR LUBRICATING THE SYSTEM AND LUBRICATING OIL FOR THE SYSTEM

**Publication number:** WO2005014763

**Publication date:** 2005-02-17

**Inventor:** KONISHI SHOZABURO (JP); KANO MAKOTO (JP); UENO TAKAFUMI (JP); ISHIKAWA TAKAO (JP)

**Applicant:** NIPPON OIL CORP (JP); NISSAN MOTOR (JP); KONISHI SHOZABURO (JP); KANO MAKOTO (JP); UENO TAKAFUMI (JP); ISHIKAWA TAKAO (JP)

**Classification:**

- **international:** C10M101/02; C10M107/02; C10M129/00; C10M133/00; C10M135/00; C10M137/00; C10M159/20; C10M169/04; C10M101/00; C10M107/00; C10M129/00; C10M133/00; C10M135/00; C10M137/00; C10M159/00; C10M169/00; (IPC1-7); C10M169/04; C10M101/02; C10M107/02; C10M129/00; C10M133/00; C10M135/00; C10M137/00; C10M159/20; C10M169/04; C10N10/04; C10N10/12; C10N20/02; C10N30/04; C10N30/06; C10N30/08; C10N40/04; C10N40/25; F01M11/00; F16H57/04

- **European:** C10M101/02; C10M107/02; C10M129/00; C10M133/00; C10M135/00; C10M137/00; C10M159/20; C10M169/04

**Application number:** WO2004JP11375 20040806

**Priority number(s):** JP20030206197 20030806; JP20030206199 20030806; JP20030297686 20030821

**Also published as:**

EP1661971 (A1)  
US2007060483 (A1)

**Cited documents:**

JP2001316686  
JP2001192864  
JP2000297373  
JP5509125  
JP7508049  
more >>

[Report a data error here](#)

## Abstract of WO2005014763

A system for further reducing the friction of a pair of DLC contacting faces being opposed to each other and moving relatively and for retaining the resulting low friction characteristics with stability, wherein at least one of the faces is coated with a DLC film; a lubricating oil for the above system which comprises a base oil (A) for a lubricating oil containing, as a primary component, a base oil (X) comprising at least one of a hydrogenolysis mineral oil, a wax isomerization mineral oil and a poly-alpha-olefinic base oil, exhibiting a kinetic viscosity at 100 DEG C of 2 to 20 mm<sup>2</sup>/s and having a total content for aromatics of 5 mass % or less and a sulfur content of 0.005 mass % or less, and a sulfur-containing molybdenum complex (B); and a method for lubricating the system.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005年2月17日 (17.02.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/014763 A1

(51) 国際特許分類7: C10M 169/04, F01M 11/00, F16H 57/04, C10M 169/04, 101/02, 107/02, 129/00, 133/00, 135/00, 137/00, 159/20, C10N 10/04, 10/12, 20/02, 30/04, 30/06, 30/08, 40/04, 40/25

浜市中区本牧原6, 3-2 O 6 Kanagawa (JP). 石川貴朗 (ISHIKAWA, Takao) [JP/JP]; 〒2310835 神奈川県横浜市中区根岸加曾台25 ガーデンミナミヤマテ6-13 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/011375

(74) 代理人: 酒井一, 外 (SAKAI, Hajime et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町5丁目7番地 秀和紀尾井町T B Rビル Tokyo (JP).

(22) 国際出願日:

2004年8月6日 (06.08.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EB, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-206197 2003年8月6日 (06.08.2003) JP  
特願2003-206199 2003年8月6日 (06.08.2003) JP  
特願2003-297686 2003年8月21日 (21.08.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目3番12号 Tokyo (JP). 日産自動車株式会社 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2208623 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小西 正三郎 (KONISHI, Shozaburo) [JP/JP]; 〒2400044 神奈川県横浜市保土ヶ谷区仏向町1716-1 横浜・星の丘ピューシティA-219 Kanagawa (JP). 加納 真 (KANO, Makoto) [JP/JP]; 〒2450002 神奈川県横浜市泉区緑園4-2-1, 3-4 O 5 Kanagawa (JP). 上野 貴文 (UENO, Takafumi) [JP/JP]; 〒2310804 神奈川県横

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

(54) Title: SYSTEM HAVING DLC CONTACTING FACES, METHOD FOR LUBRICATING THE SYSTEM AND LUBRICATING OIL FOR THE SYSTEM

(54) 発明の名称: DLC接触面を有するシステム、該システムの潤滑方法及び該システム用潤滑油

(57) Abstract: A system for further reducing the friction of a pair of DLC contacting faces being opposed to each other and moving relatively and for retaining the resulting low friction characteristics with stability, wherein at least one of the faces is coated with a DLC film; a lubricating oil for the above system which comprises a base oil (A) for a lubricating oil containing, as a primary component, a base oil (X) comprising at least one of a hydrogenolysis mineral oil, a wax isomerization mineral oil and a poly- $\alpha$ -olefinic base oil, exhibiting a kinetic viscosity at 100°C of 2 to 20 mm<sup>2</sup>/s and having a total content for aromatics of 5 mass % or less and a sulfur content of 0.005 mass % or less, and a sulfur-containing molybdenum complex (B); and a method for lubricating the system.

(57) 要約: 少なくとも一方がDLC膜で被覆された、対向して相対的に運動する一对のDLC接触面を、更に低摩擦化し、安定的に低摩擦特性を維持するシステム、それに用いる潤滑油及び潤滑方法であって、該DLC接触面を有するシステム用潤滑油は、水素化分解鉱油、ワックス異性化鉱油及びポリ- $\alpha$ -オレフィン系基油の少なくとも1種からなり、且つ100°Cにおける動粘度が2~20 mm<sup>2</sup>/s、全芳香族含有量が5質量%以下、且つ硫黄含有量が0.005質量%以下である基油(X)を主成分とする潤滑油基油(A)及び硫黄含有モリブデン錯体(B)を含む。

WO 2005/014763 A1

## 明細書

### DLC接触面を有するシステム、該システムの潤滑方法及び該システム用潤滑油

#### 技術分野

[0001] 本発明は、少なくとも一方がダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜で被覆された、対向して相対的に運動する一対のDLC接触面を備え、特に、該DLC接触面と、DLC膜を有していない非DLC接触面との両方を備える内燃機関等のシステム、該システムに用いる潤滑油、及び該潤滑油を利用したDLC接触面を有するシステムの潤滑方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 近年、地球全体の温暖化、オゾン層の破壊など地球規模での環境問題がクローズアップされている。とりわけ地球全体の温暖化に大きな影響があると言われているCO<sub>2</sub>削減については各国でその規制値の決め方をめぐって大きな関心を呼んでいる。

CO<sub>2</sub>削減には、機械、装置等の摩擦損失によるエネルギー損失の低減、特に自動車の燃費の削減を図ることが大きな課題の一つである。エンジン等における、対向して相対的に運動する接触面、例えば、摺動面、回動面、転動面等を有する部品の摩擦を低減するために、該接触面を形成する材料や、該材料に適応した接触面を潤滑する潤滑剤が果たす役割は大きい。

上記接触面を形成する材料の役割は、エンジン等における摩擦摩耗環境が苛酷な部位に対して耐摩耗性に優れ、かつ低い摩擦係数を発現することであり、最近では種々の硬質薄膜材料の適用が進んでいる。例えば、一般のDLC材料は、空気中、潤滑油非存在下における摩擦係数が、TiN、CrN等の耐摩耗性の硬質被膜材料に比して低いことから低摩擦材料として期待されている。

[0003] 一方、潤滑油におけるエネルギー損失の低減対策として、例えば、エンジンの燃費対策としては、潤滑油の低粘度化による、流体潤滑領域における粘性抵抗及びエンジン内の攪拌抵抗の低減や、最適な摩擦調整剤及び各種添加剤の配合による、混合及び境界潤滑領域下での摩擦損失の低減等が提言されている。該摩擦調整剤と

しては、モリブデンジチオカーバメート(MoDTC)やモリブデンジチオホスフェート(MoDTP)等の有機Mo化合物を中心として多くの研究がなされており、従来の鋼材料からなる摺動面において、使用開始初期に優れた低摩擦係数を示す有機Mo化合物を配合した潤滑油が開発され、効果を上げている。

ところで、空気中において低摩擦特性に優れる一般のDLC材料は、潤滑油存在下においては、その摩擦低減効果が小さいことが報告されている(非特許文献1)。加えて、このDLC材料に、有機Mo化合物を含有する潤滑油を適用したとしても摩擦低減効果が十分発揮されないことがわかつってきた(非特許文献2)。

非特許文献1: 日本トライボロジー学会予稿集・東京1999.5, p11-12, 加納 他

非特許文献2: World Tribology Congress 2001.9, Vienna, Proceeding p342, Kano et.al.

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の課題は、少なくとも一方がDLC膜で被覆された、対向して相対的に運動する一対のDLC接触面を有するシステム、特に、該DLC接触面と、対向して相対的に運動するDLC膜を有していない一対の非DLC接触面との両方を備えたシステムにおいて、これら接触面を更に低摩擦化し、かつ、安定的に低摩擦特性を維持しうるDLC接触面を有するシステムを提供することにある。

本発明の別の課題は、前記DLC接触面を有するシステム、特に、DLC接触面と非DLC接触面との両方を備えたシステムを更に低摩擦化し、安定的に低摩擦特性を維持するために最適なDLC接触面を有するシステム用潤滑油を提供することにある。

本発明の他の課題は、前記DLC接触面を有するシステム、特に、DLC接触面と非DLC接触面との両方を備えたシステムを更に低摩擦化し、安定的に低摩擦特性を維持しながら潤滑できるDLC接触面を有するシステムの潤滑方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明によれば、少なくとも一方がDLC膜で被覆された、対向して相対的に運動する一対のDLC接触面を備え、該DLC接触面間に、以下に示す基油(X)を主成分とす

る潤滑油基油(A)及び硫黄含有モリブデン錯体(B)を含む潤滑油(L)を介在させたDLC接触面を有するシステムが提供される。

前記基油(X)は、水素化分解鉱油、ワックス異性化鉱油及びポリ- $\alpha$ -オレフィン系基油の少なくとも1種からなり、且つ100°Cにおける動粘度が2~20mm<sup>2</sup>/s、全芳香族含有量が5質量%以下、硫黄含有量が0.005質量%以下を示す。

また本発明によれば、少なくとも一方がDLC膜で被覆された、対向して相対的に運動する一対のDLC接触面間に、上記潤滑油(L)を介在させて潤滑する前記システムの潤滑方法が提供される。

更に本発明によれば、少なくとも一方がDLC膜で被覆された、対向して相対的に運動する一対のDLC接触面を有するシステムを潤滑するための潤滑油であって、水素化分解鉱油、ワックス異性化鉱油及びポリ- $\alpha$ -オレフィン系基油の少なくとも1種からなり、且つ100°Cにおける動粘度が2~20mm<sup>2</sup>/s、全芳香族含有量が5質量%以下、硫黄含有量が0.005質量%以下を示す基油(X)を主成分とする潤滑油基油(A)及び硫黄含有モリブデン錯体(B)を含む潤滑油基油(L)を介在させて潤滑するDLC接触面を有するシステム用潤滑油が提供される。

更にまた本発明によれば、少なくとも一方がDLC膜で被覆された、対向して相対的に運動する一対のDLC接触面を潤滑するための、前記基油(X)を主成分とする潤滑油基油(A)及び硫黄含有モリブデン錯体(B)を含む潤滑油(L)の使用が提供される。

## 発明の効果

[0006] 本発明の潤滑油は、少なくとも一方がDLC膜で被覆された、対向して相対的に運動する一対のDLC接触面、例えば、摺動面、回動面、転動面等を低摩擦で潤滑することができ、その低摩擦特性を安定的に維持することができ、システムを構成する接触面の全てが前記DLC接触であるシステムに対しても有効であるが、特に、当該DLC接触面を1箇所以上と、非DLC接触面を1箇所以上を備えたシステムに対して有効である。また本発明の低摩擦運動システム及び潤滑方法は、いずれも本発明の上記潤滑油を利用してるので、DLC接触面を有し、低摩擦性能が要求される各種機械、装置等における分野で幅広く省エネルギー対策に貢献することができる。

## 発明を実施するための最良の形態

[0007] 以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明のシステムは、少なくとも一方がDLC膜で被覆された、対向して相対的に運動する一対のDLC接触面を備える。該DLC接触面は、一方がDLC膜で被覆され、他方が、金属材料、非金属材料で形成されるか、又はこれらの表面にDLC膜以外の薄膜を被覆した材料により形成された面、若しくは両方の接触面がDLC膜で被覆された接触面を含む。

本発明のシステムは、システムに含まれる接触面の全てが前記DLC接触面であっても良いが、前記DLC接触面を1箇所以上、及びDLC膜を有していない金属材料、非金属材料で形成されるか、又はこれらの表面にDLC膜以外の薄膜を被覆した材料により形成された面からなる一対の非DLC接触面を1箇所以上備えることが好ましい。

[0008] 前記対向して相対的に運動する一対の接触面とは、対向する一方の面若しくは両方の面が運動することにより、相対的に両面が運動する摺動面、回動面、転動面等の様々な接触面を意味する。

ここで、DLC膜を構成するDLC材は、炭素元素を主として構成された非晶質であり、炭素同士の結合形態がダイヤモンド構造( $SP^3$ 結合構造)とグラファイト結合( $SP^2$ 結合)の両方から成る。具体的には、炭素元素だけから成るa-C(アモルファスカーボン)、水素を含有するa-C:H(水素アモルファスカーボン)、及びチタン(Ti)やモリブデン(Mo)等の金属元素を一部に含むMeCが挙げられる。本発明においては、上記DLC材料として大幅な摩擦低減効果が発揮される点から、特に水素を含まないa-C系材料により被覆された面を有するDLC接触面を備えることが好適である。

DLC膜を形成する基材としては特に制限はないが、例えば、鉄系材料が好適に使用できる。また、DLC膜の形成は、公知のPVD法又はCVD法等を利用して行うことができる。

[0009] 前記DLC接触面において、一方がDLC膜で被覆された面であり、他方がDLC膜で被覆されていない場合の他方の面を構成する材料、DLC膜を形成する基材、若しくは前記非DLC接触面を構成する材料は特に制限はないが、例えば、鉄系材料、アルミニウム系材料、マグネシウム系材料、チタン系材料等の金属系材料が挙げられる

。特に、鉄系材料、アルミニウム系材料、マグネシウム系材料は、既存の機械、装置等における対向して相対的に運動する一対の接触面に適用し易く、また様々な分野で幅広く省エネルギー対策に貢献できる点で好ましい。このような他方の面等を構成する材料としては、樹脂、プラスチック、カーボン等の非金属系材料を使用することもできる。これら金属材料や非金属材料で構成される面は、更にDLC膜以外のTiN、CrN等の各種薄膜で被覆されていても良い。特に、各種薄膜は、鉄系材料、アルミニウム系材料、マグネシウム系材料又はチタン系材料等の金属材料基材面に形成されることが好ましい。

[0010] 上記鉄系材料としては特に制限はなく、高純度の鉄だけでなく、例えば、炭素、ニッケル、銅、亜鉛、クロム、コバルト、モリブデン、鉛、ケイ素、チタン又はこれら2種以上を任意に鉄と組合せた各種鉄系合金も使用できる。具体的には、浸炭鋼SCM420、SCr420(JIS)等が挙げられる。

上記アルミニウム系材料としては特に制限はなく、高純度のアルミニウムだけでなく、各種のアルミニウム系合金が使用でき、例えば、シリコン(Si)を4—20質量%及び銅(Cu)を1.0—5.0質量%含む亜共晶アルミニウム合金又は過共晶アルミニウム合金等の使用が望ましい。アルミニウム合金の好適例としては、例えば、AC2A、AC8A、ADC12、ADC14(JIS)が挙げられる。

上記マグネシウム系材料としては、例えば、マグネシウム—アルミニウム—亜鉛(Mg—Al—Zn)系、マグネシウム—アルミニウム—希土類金属(Mg—Al—REM)系、マグネシウム—アルミニウム—カルシウム(Mg—Al—Ca)系、マグネシウム—亜鉛—アルミニウム—カルシウム(Mg—Zn—Al—Ca)系、マグネシウム—アルミニウム—カルシウム—希土類金属(Mg—Al—Ca—REM)系、マグネシウム—アルミニウム—ストロンチウム(Mg—Al—Sr)系、マグネシウム—アルミニウム—シリコン(Mg—Al—Si)系、マグネシウム—希土類金属—亜鉛(Mg—REM—Zn)系、マグネシウム—銀—希土類金属(Mg—Ag—REM)系又はマグネシウム—イットリウム—希土類金属(Mg—Y—REM)系、及びこれらの任意の組合せに係る材料が好適に使用できる。具体的には、AZ91、AE42、AX51、AXJ、ZAX85、AXE522、AJ52、AS21、QE22又はWE43(ASTM)等が挙げられる。

[0011] 上記各接触面の表面粗さRaは、JIS B 0601-1994に準拠して測定することができ、

その値は通常0.1 μm以下、好ましくは0.08 μm以下であることが接触面の運動の安定性面から好適である。Raが0.1 μmを超えると局部的にスカッフィングを形成し、摩擦係数の大幅向上となる恐れがある。

上記DLC膜の被覆面又はDLC以外の薄膜で被覆された面は、表面硬さが、マイクロビックカース硬さ(10g荷重)でHv1000～3500が好ましい。また、その膜厚は0.3～2.0 μmが好ましい。前記薄膜の表面硬さHvが1000未満、若しくは膜厚0.3 μm未満では摩滅し易くなり、逆にHvが3500を超える、若しくは膜厚が2.0 μmを超えると剥離し易くなる恐れがある。

上記DLC膜が形成されていない他方の接触面を形成する基材として鉄系材料を用いる場合、その表面硬さは、ロックウェル硬さで、CスケールにおいてHRC45～60が好ましい。この場合は、カムフォロワ一部材のように700MPa程度の高面圧下の接触運動条件においても、DLC膜の耐久性が維持できるので有効である。上記鉄系材料の表面硬さがHRC45未満では、DLC膜が高面圧下で座屈し剥離し易くなる恐れがある。

上記DLC膜が形成されていない他方の接触面を形成する基材としてアルミニウム系材料を用いる場合、その表面硬さは、ブリネル硬さH<sub>B</sub>が80～130であることが好ましい。アルミニウム系材料の表面硬さがH<sub>B</sub> 80未満ではアルミニウム系材料面が摩耗し易くなる恐れがある。

上記DLC膜が形成されていない他方の接触面を形成する基材としてマグネシウム系材料を用いる場合、その表面硬さは、ブリネル硬さH<sub>B</sub>が45～95であることが好ましい。マグネシウム系材料の表面硬さがH<sub>B</sub> 45未満ではマグネシウム系材料面が摩耗し易くなる恐れがある。

[0012] 本発明のシステム及び潤滑方法に用いる潤滑油(L)は、本発明のDLC接触面を有するシステム用潤滑油を用いることができる。

本発明の潤滑油は、基油(X)を主成分とする潤滑油基油(A)及び硫黄含有モリブデン錯体(B)を含み、必要により、摩擦調整剤(C)、金属系清浄剤(D)及びリン系摩耗防止剤(E)の少なくとも1種を含む。

前記基油(X)は、水素化分解鉱油、ワックス異性化鉱油及びポリ-α-オレфин系

基油の少なくとも1種からなる特定性状の基油である。

- [0013] 基油(X)に用いられる水素化分解鉱油は、後述する性状を有する限り特に制限はなく、公知の方法により製造できる。

基油(X)に用いられるワックス異性化鉱油は、後述する性状を有する限り特に制限はなく、例えば、潤滑油の脱ろう工程で得られるノルマルパラフィンを多く含むワックス、スラックワックスあるいはフィッシャートロプシュー反応により得られるGTL(ガストウリキッド)ワックスを公知の方法によりイソパラフィンに異性化する方法等により製造できる。

また、ワックス異性化鉱油は、更に必要に応じ、蒸留、溶剤精製、溶剤脱ろう、水素化脱ろう、水素化精製等の工程を適宜組合せて製造することもできる。

基油(X)に用いられるポリ- $\alpha$ -オレフィン系基油としては、例えば炭素数2~30の、好ましくは炭素数8~16の $\alpha$ -オレフィンの重合物又は共重合物及びこれらの水素化物が挙げられる。具体的には、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等のポリ- $\alpha$ -オレフィン又はその水素化物を特に好ましく使用できる。

- [0014] 基油(X)の100°Cにおける動粘度は2~20mm<sup>2</sup>/s、好ましくは3~10mm<sup>2</sup>/s、より好ましくは3.5~5mm<sup>2</sup>/sである。基油(X)の100°Cにおける動粘度を2mm<sup>2</sup>/s以上とすることによって油膜形成が十分であり、潤滑性に優れ、また、厳しい条件下での基油の蒸発損失がより小さい潤滑油を得ることができる。一方、100°Cにおける動粘度を20mm<sup>2</sup>/s以下とすることによって、基油の攪拌における流体抵抗が著しく大きくなることを避け、各潤滑箇所における摩擦抵抗の小さい潤滑油が得られる。

基油(X)の全芳香族含有量は、5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは0~2質量%である。該全芳香族含有量を低減することで、DLC接触面における低摩擦化及びその維持性をより高めることができる。

ここで、全芳香族含有量とは、ASTM D2549に準拠して測定した芳香族留分(aromatic fraction)含有量を意味し、通常この芳香族留分には、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、アントラセン、フェナントレン、及びこれらのアルキル化物、四環以上のベンゼン環が縮合した化合物、又はピリジン類、キノリン類、フェノール類、ナフトール類等のヘテロ芳香族を有する化合物等が含まれる。

- [0015] 基油(X)の硫黄含有量は、0.005質量%以下、好ましくは0.002質量%以下であ

り、実質的に硫黄を含有しないことが好ましい。基油(X)に含まれる硫黄分を低減することで、DLC接触面の低摩擦化及びその維持性をより高めることができる。

基油(X)の粘度指数は特に制限はないが、通常80以上、特に100以上、更には120以上、より更には125以上が望ましく、その上限は通常200—300である。基油(X)の粘度指数が高いものを選択することにより低温粘度特性に優れるだけでなく、摩擦低減効果に優れた潤滑油が得られる。

[0016] 前記潤滑油基油(A)は、前記基油(X)からなることが最も好ましいが、他の基油を、本発明の効果を著しく阻害しない範囲で、例えば、潤滑油基油(A)全量基準で、50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下混合しても良い。

その他の基油としては、上記性状を満たさない鉱油、マイルドな条件で得られる水素化分解油、ポリ- $\alpha$ -オレフィン系基油以外の合成油等が挙げられる。上記性状を満たさない鉱油としては、例えば、溶剤精製油、溶剤脱ろう油等が挙げられる。上記ポリ- $\alpha$ -オレフィン系基油以外の合成油としては、例えば、アルキルナフタレン、アルキルベンゼン、ジトリデシルグリタレート、ジオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、及びジオクチルセバケート等のジェステル;トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネット、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、及びペンタエリスリトールペラルゴネット等のポリオールエステル又はこれら2種以上の混合物等が挙げられる。尚、他の基油を混合する場合、潤滑油基油(A)における硫黄含有量としては特に制限はないが、低摩擦特性をより維持し易い点で、好ましくは0.005質量%以下、より好ましくは0.001質量%以下、又は実質的に硫黄を含有しないことが好ましい。

[0017] 前記(B)成分は、分子中に硫黄を含有する有機モリブデン錯体であり、例えば、二酸化モリブデン、三酸化モリブデン等の酸化モリブデン、オルトモリブデン酸、パラモリブデン酸、(ポリ)硫化モリブデン酸等のモリブデン酸、これらモリブデン酸の金属塩、アンモニウム塩等のモリブデン酸塩、二硫化モリブデン、三硫化モリブデン、五硫化モリブデン、ポリ硫化モリブデン等の硫化モリブデン、硫化モリブデン酸、硫化モリブデン酸の金属塩又はアミン塩、塩化モリブデン等のハロゲン化モリブデン等のモリブ

デン化合物と、例えば、ジヒドロカルビルジチオカーバメート、ジヒドロカルビルジチオホスフェート、アルキル(チオ)キサンテテート、チアジアゾール、メルカプトチアジアゾール、チオカーボネート、テトラヒドロカルビルチウラムジスルフィド、ビス(ジ(チオ)ヒドロカルビルジチオホスホネート)ジスルフィド、有機(ポリ)サルファイド、硫化エステル等の硫黄含有有機化合物あるいはその他の有機化合物との錯体を挙げることができる。

[0018] (B)成分の好適例としては、硫化モリブデンジヒドロカルビルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジヒドロカルビルジチオカーバメート、オキシモリブデンジヒドロカルビルジチオカーバメート、あるいは、モリブデンチオ又はポリチオー三核モリブデンにジチオカーバメート基が配位したもの等のモリブデンジチオカーバメート、硫化モリブデンジヒドロカルビルジチオホスフェート、硫化オキシモリブデンジヒドロカルビルジチオホスフェート、オキシモリブデンジヒドロカルビルジチオホスフェート等のモリブデンジチオホスフェートが挙げられ、モリブデンジチオカーバメートが最も好ましい。

ここで、ヒドロカルビル基は、炭素数2ー30の炭化水素基を示し、例えば、炭素数2ー30、好ましくは炭素数5ー18、より好ましくは炭素数6ー13の直鎖状又は分枝状アルキル基、炭素数6ー18、好ましくは炭素数10ー15のアルキル基、アルキルアリール基等の炭化水素基が挙げられ、特に炭素数6ー13の直鎖状又は分枝状のアルキル基であることが好ましい。

本発明の潤滑油において、(B)成分の含有割合は特に制限はないが、潤滑油全量基準で、モリブデン元素換算で通常0.001ー0.2質量%、好ましくは0.02ー0.1質量%であり、特に0.03ー0.1質量%であることが低摩擦性能に優れる点で望ましい。

[0019] 前記(C)成分として摩擦調整剤は、例えば、含酸素有機化合物又はアミン類が好ましく挙げられる。また、炭素数1ー40のエステル類、アミン類、アミド類、アルコール類、エーテル類、カルボン酸類、ケトン類、アルデヒド類及びカーボネート類並びにこれらの誘導体の少なくとも1種も好ましく挙げられ、中でも、炭素数3ー30、より好ましくは炭素数3ー20の脂肪酸エステル類、脂肪族アミン類、脂肪酸アミド類、脂肪族アルコール類及び脂肪族カルボン酸類並びにこれらの誘導体の少なくとも1種又はこれら

の2種以上の混合物が望ましい。

- [0020] 前記含酸素有機化合物は、分子中に酸素を含有する有機化合物であれば良く、例えば、炭素、酸素及び酸素からなる化合物、分子中にこれら以外にフッ素塩素等のハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素、金属等を含む化合物のいずれであっても良い。

前記含酸素有機化合物としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エステル結合及びエーテル結合の少なくとも1つを有する含酸素有機化合物並びにこれらの誘導体が挙げられ、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基及びエステル結合の少なくとも1つを有する含酸素有機化合物並びにこれらの誘導体が好ましく、ヒドロキシル基、カルボキシル基及びエステル結合の少なくとも1つを有する含酸素有機化合物並びにこれらの誘導体がより好ましく、ヒドロキシル基及びカルボキシル基の少なくとも1つを有する含酸素有機化合物並びにこれらの誘導体が更に好ましく、特にDLC接触面の摩擦をより低減できる点で、ヒドロキシル基を有する含酸素有機化合物及びその誘導体が好適である。このような化合物におけるヒドロキシル基は、2個以上であることが好ましい。また、含酸素有機化合物は、硫黄含有量が少ないか、硫黄を含まない化合物がより好ましい。

前記誘導体としては、炭素、酸素及び酸素からなる化合物に、例えば、窒素含有化合物、リン含有化合物、硫黄、硫黄含有化合物、ホウ素含有化合物、ハロゲン、ハロゲン含有化合物、金属、無機系又は有機系金属含有化合物、アルキレンオキサイドを反応させて得られる化合物等が代表的に挙げられる。

- [0021] 前記含酸素有機化合物としては、例えば、アルコール類、カルボン酸類、エステル類、エーテル類、ケトン類、アルデヒド類、カーボネート類、これらに更にヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基及びエステル結合の少なくとも1つを有する含酸素有機化合物、これらの誘導体、及びこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

- [0022] 前記アルコール類としては、例えば、1価アルコール、2価アルコール、3価以上のアルコール及びこれら2種以上の混合物等が挙げられる。

前記1価アルコールは、ヒドロキシル基を分子中に1つ有するものであり、例えば、アルキル基が直鎖状又は分枝状である炭素数1～40の1価アルキルアルコール、ア

ルケニル基が直鎖状又は分枝状であり、二重結合の位置が任意な炭素数2～40の1価アルケニルアルコール、アルキル基が直鎖状又は分枝状であり、アルキル基及びヒドロキシル基の置換位置が任意である炭素数3～40の1価(アルキル)シクロアルキルアルコール、アルキル基が直鎖状又は分枝状であり、アルキル基及びヒドロキシル基の置換位置が任意である(アルキル)アリールアルコール、6-(4-オキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-2, 4-ビス(n-オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン又はこれら2種以上の混合物等が挙げられる。

- [0023] 前記1価アルキルアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール等のブタノール、1-ヘンタノール、2-ヘンタノール、3-ヘンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、2, 2-ジメチル-1-プロパノール等のヘキサノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチル-1-ヘンタノール、2-メチル-2-ヘンタノール、2-メチル-3-ヘンタノール、3-メチル-1-ヘンタノール、3-メチル-2-ヘンタノール、3-メチル-3-ヘンタノール、4-メチル-1-ヘンタノール、4-メチル-1-ヘンタノール、4-メチル-2-ヘンタノール、2, 3-ジメチル-2-ブタノール、3, 3-ジメチル-1-ブタノール、3, 3-ジメチル-2-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、2, 2-ジメチルブタノール等のヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-メチル-1-ヘキサノール、2-メチル-1-ヘキサノール、2-メチル-2-ヘキサノール、2-メチル-3-ヘキサノール、5-メチル-2-ヘキサノール、3-エチル-3-ヘンタノール、2, 2-ジメチル-3-ヘンタノール、2, 3-ジメチル-3-ヘンタノール、2, 4-ジメチル-3-ヘンタノール、4, 4-ジメチル-2-ヘンタノール、3-メチル-1-ヘキサノール、4-メチル-1-ヘキサノール、5-メチル-1-ヘキサノール、2-エチルヘンタノール等のヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、4-メチル-3-ヘプタノール、6-メチル-2-ヘプタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、2-プロピル-1-ヘンタノール、2, 4, 4-トリメチル-1-ヘンタノール、3, 5-ジメチル-1-ヘキサノール、2-メチル-1-ヘプタノール、2, 2-ジメチル-1-ヘキサノール等のオクタノール、1-ノナノール、2-ノナ

ノール、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、3-エチル-2, 2-ジメチル-3-ペンタノール、5-メチルオクタノール等のノナノール、1-デカノール、2-デカノール、4-デカノール、3, 7-ジメチル-1-オクタノール、2, 4, 6-トリメチルヘプタノール等のデカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、ステアリルアルコール等のオクタデカノール、ノナデカノール、エイコサノール、ヘンエイコサノール、トリコサノール、テトラコサノール等が挙げられる。

[0024] 前記1価アルケニルアルコールとしては、例えば、エテノール、プロペノール、ブテノール、ヘキセノール、オクテノール、デセノール、ドデセノール、オレイルアルコール等のオクタデセノール等が挙げられる。

前記1価(アルキル)シクロアルキルアルコールとしては、例えば、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、メチルシクロペンタノール、メチルシクロヘキサノール、ブチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール、シクロペンチルメタノール、シクロヘキシルメタノール、1-シクロヘキシルエタノール、2-シクロヘキシルエタノール等のシクロヘキシルエタノール、3-シクロヘキシルプロパノール等のシクロヘキシルプロパノール、4-シクロヘキシルブタノール等のシクロヘキシルブタノール、ブチルシクロヘキサノール、3, 3, 5, 5-テトラメチルシクロヘキサノール等が挙げられる。

前記(アルキル)アリールアルコールとしては、例えば、フェニルアルコール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール等のメチルフェニルアルコール、クレオソール、エチルフェニルアルコール、プロピルフェニルアルコール、ブチルフェニルアルコール、3-メチル-6-tert-ブチルフェニルアルコール等のブチルメチルフェニルアルコール、ジメチルフェニルアルコール、ジエチルフェニルアルコール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェニルアルコール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニルアルコール等のジブチルフェニルアルコール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニルアルコール等のジブチルメチルフェニルアルコール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェニルアルコール等のジブチルエチルフェニルアルコール、2, 4, 6-トリー-tert-ブチル-4-ブチルフェ

ニルアルコール等のトリブチルフェニルアルコール、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール等のナフトール、2, 4-ジ-tert-ブチル- $\alpha$ -ナフトール等のジブチルナフトール等が挙げられる。

- [0025] 前記1価アルコールとしては、DLC接触面の摩擦をより低減でき、例えば内燃機関における高温条件においても揮発性が低く、摩擦低減効果が発揮できる点から、オレイルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数12-18の直鎖又は分枝のアルキルアルコールの使用が好ましい。
- [0026] 前記2価アルコールは、ヒドロキシル基を分子中に2つ有するものであり、例えば、アルキル基又はアルケニル基が直鎖状又は分枝状であり、アルケニル基の二重結合の位置が任意な炭素数2-40のアルキル又はアルケニルジオール、アルキル基が直鎖状又は分枝状であり、アルキル基及びヒドロキシル基の置換位置が任意である(アルキル)シクロアルカンジオール、アルキル基が直鎖状又は分枝状であり、アルキル基及びヒドロキシル基の置換位置が任意である炭素数2-40の2価(アルキル)アリールアルコール、p-tert-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物、p-tert-ブチルフェノールとアセトアルデヒドとの縮合物又はこれら2種以上の混合物等が挙げられる。
- [0027] 前記アルキル又はアルケニルジオールとしては、例えば、エチルングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 10-デカジオール、1, 11-ウンデカジオール、1, 12-ドデカジオール、1, 13-トリデカジオール、1, 14-テトラデカジオール、1, 15-ヘプタデカジオール、1, 16-ヘキサデカジオール、1, 17-ヘプタデカジオール、1, 18-オクタデカジオール、1, 19-ノナデカジオール、1, 20-イコサデカン

ジオール等が挙げられる。

- [0028] 前記(アルキル)シクロアルカンジオールとしては、例えば、シクロヘキサンジオール、メチルシクロヘキサンジオール等が挙げられる。

前記2価(アルキル)アリールアルコールとしては、例えば、カテコール等のベンゼンジオール、メチルベンゼンジオール、エチルベンゼンジオール、*p*-tert-ブチルカテコール等のブチルベンゼンジオール、4, 6-ジ-tert-ブチルレゾルシン等のジブチルベンゼンジオール、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4, 6-ジ-tert-ブチルレゾルシン)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)プロパン、4, 4'-シクロヘキシリデンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール等が挙げられる。

- [0029] 前記2価アルコールとしては、DLC接触面の摩擦をより低減できる点から、エチルングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール等が好ましく使用できる。また、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)フェニルアルコール等の分子量300以上、好ましくは400以上の高分子量のヒンダードアルコールは、例えば、内燃機関における高温条件においても揮発性が低く、耐熱性に優れ、摩擦低減効果が発揮できるとともに、優れた酸化安定性も付与できる点で好ましい。

- [0030] 前記3価以上のアルコールは、ヒドロキシル基を分子中に3つ以上有するものであり、通常3~10価、好ましくは3~6価の多価アルコールが用いられる。例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン等のトリメチロールアルカン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 3, 5-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3, 4-ブタンテトロール

、ソルビトール、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール、これらの重合体又は縮合物等が挙げられる。

前記重合体又は縮合物としては、例えば、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン等のグリセリンの2～8量体、ジトリメチロールプロパン等のトリメチロールプロパンの2～8量体、ジペンタエリスリトール等のペントエリスリトールの2～4量体、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物等の分子内縮合化合物、分子間縮合化合物又は自己縮合化合物等が挙げられる。

- [0031] 前記3価以上のアルコールとして、キシロース、アラビトール、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マントース、イソマルトース、トレハロース、スクロース等の糖類を使用することもできる。
- [0032] 前記3価以上のアルコールにおいては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン等のトリメチロールアルカン、ペントエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 3, 5-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3, 4-ブantanテトロール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の3～6価の多価アルコール及びこれらの混合物がより好ましく、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペントエリスリトール、ソルビタン及びこれらの混合物が更に好ましく、酸素含有量が20%以上、好ましくは30%以上、特に好ましくは40%以上である多価アルコールが特に好ましい。尚、6価を超える多価アルコールは粘度が高くなる。
- [0033] 前記カルボン酸類は、カルボキシル基を1又は2以上有する化合物、例えば、脂肪族モノカルボン酸類、脂肪族多価カルボン酸類、炭素環カルボン酸類、複素環式カルボン酸類又はこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。  
前記脂肪族モノカルボン酸類としては、飽和脂肪族が直鎖状又は分枝状の炭素数1～40の飽和脂肪族モノカルボン酸、不飽和脂肪族が直鎖状又は分枝状であり、不飽和結合の位置が任意である炭素数2～40の不飽和脂肪族モノカルボン酸等が挙げられる。
- [0034] 前記飽和脂肪族モノカルボン酸としては、例えば、メタン酸、エタン酸(酢酸)、プロ

パン酸(プロピオン酸)、酪酸、イソ酪酸等のブタン酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸等のペントン酸、カプロン酸等のヘキサン酸、ヘプタン酸、カプリル酸等のオクタン酸、ペラルゴン酸等のノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸等のドデカン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸等のテトラデカン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸等のヘキサデカン酸、ヘptaデカン酸、ステアリン酸等のオクタデカン酸、ノナデカン酸、イコサン酸、ヘンイコサン酸、ドコサン酸、トリコサン酸、テトラコサン酸、ペンタコサン酸、ヘキサコサン酸、ヘptaコサン酸、オクタコサン酸、ノナコサン酸、トリアコントン酸等が挙げられる。

前記不飽和脂肪族モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸等のプロペニン酸、プロピオール酸等のプロピニン酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸等のブテン酸、ペントエン酸、ヘキセン酸、ヘプテン酸、オクテン酸、ノネン酸、デセン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、トリデセン酸、テトラデセン酸、ペンタデセン酸、ヘキサデセン酸、ヘptaデセン酸、オレイン酸等のオクタデセン酸、ノナデセン酸、イコセン酸、ヘンイコセン酸、ドコセン酸、トリコセン酸、テトラコセン酸、ペンタコセン酸、ヘキサコセン酸、ヘptaコセン酸、オクタコセン酸、ノナコセン酸、トリアコントン酸等が挙げられる。

[0035] 前記脂肪族多価カルボン酸としては、飽和脂肪族又は不飽和脂肪族が直鎖状又は分枝状であり、不飽和結合の位置が任意である炭素数2～40の飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸、飽和又は不飽和脂肪族が直鎖状又は分枝状であり、不飽和結合の位置が任意である飽和又は不飽和脂肪族トリカルボン酸、飽和又は不飽和脂肪族が直鎖状又は分枝状であり、不飽和結合の位置が任意である飽和又は不飽和脂肪族テトラカルボン酸等が挙げられる。

前記脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、エタン二酸(シュウ酸)、マロン酸等のプロパン二酸、コハク酸、メチルマロン酸等のブタン二酸、グルタン酸、エチルマロン酸等のペントン二酸、アジピン酸等のヘキサン二酸、ピメリシン酸等のヘプタン二酸、スペリン酸等のオクタン二酸、アゼライン酸等のノナン二酸、セバシン酸等のデカン二酸、プロペニン二酸、マレイン酸、フマル酸等のブテン二酸、シトラコン酸、メサコン酸等のペントエン二酸、ヘキセン二酸、ヘプテン二酸、オクテン二酸、ノネン二酸、デセン二酸等が挙げられる。

前記脂肪族トリカルボン酸としては、例えば、プロパントリカルボン酸、ブタントリカルボン酸、ペンタントリカルボン酸、ヘキサントリカルボン酸、ヘプタントリカルボン酸、オクタントリカルボン酸、ノナントリカルボン酸、デカントリカルボン酸等が挙げられる。

[0036] 前記炭素環カルボン酸類としては、アルキル基、アルケニル基を有する場合、それらが直鎖状又は分枝状であり、二重結合の位置も任意であり、置換数、置換位置も任意である炭素数3～40の、ナフテン環を有するモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸、アルキル基、アルケニル基を有する場合、それらが直鎖状又は分枝状であり、二重結合の位置も任意であり、置換数、置換位置も任意である炭素数7～40の芳香族モノカルボン酸類等の炭素数7～40のアリール基を有するモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸等が挙げられる。

前記ナフテン環を有するモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸としては、例えば、シクロヘキサンモノカルボン酸、メチルシクロヘキサンモノカルボン酸、エチルシクロヘキサンモノカルボン酸、プロピルシクロヘキサンモノカルボン酸、ブチルシクロヘキサンモノカルボン酸、ペンチルシクロヘキサンモノカルボン酸、ヘキシルシクロヘキサンモノカルボン酸、ヘプチルシクロヘキサンモノカルボン酸、オクチルシクロヘキサンモノカルボン酸、シクロヘプタンモノカルボン酸、シクロオクタンモノカルボン酸、ショウノウ酸等のトリメチルシクロペンタンジカルボン酸等が挙げられる。

前記アリール基を有するモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸としては、例えば、ベンゼンカルボン酸(安息香酸)、トルイル酸等のメチルベンゼンカルボン酸、エチルベンゼンカルボン酸、プロピルベンゼンカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のベンゼンジカルボン酸、トリメリット酸等のベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸等のベンゼンテトラカルボン酸、ナフトエ酸等のナフタリンカルボン酸、ヒドロアトロパ酸等のフェニルプロパン酸、アトロパ酸、ケイ皮酸等のフェニルプロペニ酸、サリチル酸、炭素数1～30のアルキル基を1又は2以上有するアルキルサリチル酸等が挙げられる。

[0037] 前記複素環式カルボン酸類は、カルボキシル基を分子中に1又は2以上有する複素環式カルボン酸類であり、例えば、フランカルボン酸、チオフェンカルボン酸、ニコチン酸、イソニコチン酸等のピリジンカルボン酸等の炭素数5～40の複素環式カルボ

ン酸類が挙げられる。

- [0038] 前記エステル類は、エステル結合を1又は2以上有する含酸素有機化合物であり、例えば、脂肪族モノカルボン酸類のエステル、脂肪族多価カルボン酸類のエステル、炭素環カルボン酸のエステル、複素環式カルボン酸類のエステル又はこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。尚、エステル類中のヒドロキシル基又はカルボキシル基が全てエステル化された完全エステルでも良く、ヒドロキシル基又はカルボキシル基が一部残存した部分エステルであっても良い。
- [0039] 前記脂肪族モノカルボン酸類のエステルは、上述の脂肪族モノカルボン酸類からなる群より選択される1種又は2種以上と、上述の1価、2価又は3価以上のアルコール類からなる群より選択される1種又は2種以上とのエステルが挙げられる。このようなエステルの好適例としては、グリセリンモノオレート、グリセリンジオレート、グリセリントリオレート、ソルビタンモノオレート又はソルビタンジオレート等が挙げられる。
- [0040] 前記脂肪族多価カルボン酸類のエステルは、上述の脂肪族多価カルボン酸類からなる群より選択される1種又は2種以上と、上述の1価、2価又は3価以上のアルコール類からなる群より選択される1種又は2種以上とのエステルが挙げられる。このようなエステルの好適例としては、ジブチルマレート、ジトリデシルグルタレート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート等の炭素数2～40、好ましくは炭素数4～18、特に好ましくは炭素数6～12のジカルボン酸類からなる群より選択される1種又は2種以上の多価カルボン酸類と、炭素数4～40、好ましくは炭素数4～18、特に好ましくは炭素数6～14の1価アルコール類からなる群より選択される1種又は2種以上とのジエステル類、これらジエステル類、例えばジブチルマレート等と、炭素数4～16のポリ $\alpha$ -オレフィン等との共重合体、無水酢酸等に $\alpha$ -オレフィンを付加した化合物と、炭素数1～40のアルコール類とのエステル等が挙げられる。
- [0041] 前記炭素環類のエステルは、上述の炭素環カルボン酸類からなる群より選択される1種又は2種以上と、上述の1価、2価又は3価以上のアルコール類からなる群より選択される1種又は2種以上とのエステルが挙げられる。このようなエステルの好適例としては、フタル酸エステル、トリメリット酸エステル、ピロメリット酸エステル、サリチル酸

エステル等の芳香族カルボン酸エステルが挙げられる。

- [0042] 前記複素環式カルボン酸類のエステルとしては、上述の複素環式カルボン酸類からなる群より選択される1種又は2種以上と、上述の1価、2価又は3価以上のアルコール類からなる群より選択される1種又は2種以上とのエステルが挙げられる。
- [0043] 前記エーテル類は、エーテル結合を1又は2以上有する含酸素有機化合物であり、例えば、飽和又は不飽和脂肪族エーテル類、芳香族エーテル類、環式エーテル類、多価アルコールのエーテル類又はこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。  
前記飽和又は不飽和脂肪族エーテル類としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ-n-アミルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘキシリエーテル、ジヘプチルエーテル、ジオクチルエーテル、ジノニルエーテル、ジデシルエーテル、ジウンデシルエーテル、ジドデシルエーテル、ジトリデシルエーテル、ジテトラデシルエーテル、ジペンタデシルエーテル、ジヘキサデシルエーテル、ジヘプタデシルエーテル、ジオクタデシルエーテル、ジノナデシルエーテル、ジイコシルエーテル、メチルエチルエーテル、メチル-n-プロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチルイソブチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、メチル-n-アミルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチル-n-プロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチル-tert-ブチルエーテル、エチル-n-アミルエーテル、エチルイソアミルエーテル、ジビニルエーテル、ジアリルエーテル、メチルビニルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルビニルエーテル、エチルアリルエーテル等の炭素数1～40の飽和又は不飽和脂肪族エーテル等が挙げられる。これら飽和又は不飽和脂肪族は直鎖状又は分岐状のいずれでも良く、不飽和結合の位置も任意である。
- [0044] 前記芳香族エーテル類としては、例えば、アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル、 $\alpha$ -ナフチルエーテル、 $\beta$ -ナフチルエーテル、ポリフェニルエーテル、パーフルオロエーテル等が挙げられる。これらは直鎖状又は分枝状の飽和又は不飽和脂肪族基を有していても良く、不飽和結合の位置は任意であり、また、その置換位置も数も任意である。これらは使用時に

液状、特に常温で液状であることが好ましい。

前記環式エーテル類としては、例えば、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化トリメチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、グリシジルエーテル等の炭素数2～40の環式エーテル類が挙げられる。これらは直鎖状又は分枝状の飽和又は不飽和脂肪族基、炭素環、飽和又は不飽和脂肪族基を有する炭素環を有しても良く、不飽和結合の位置は任意であり、また、その置換位置も数も任意である。

- [0045] 前記多価アルコールのエーテル類は、上述の2価又は3価以上のアルコールからなる群より選択される1種又は2種以上の多価アルコールと、上述の1価アルコールからなる群より選択される1種又は2種以上のエーテルである。ここで、エーテルとは、多価アルコールのヒドロキシル基が全てエーテル化された完全エーテルでも良く、ヒドロキシル基が一部残存した部分エーテルでも良いが、より低摩擦特性を示すことから部分エーテルであることが好ましい。
- [0046] 前記ケトン類は、カルボニル結合を1又は2以上有する含酸素有機化合物であり、例えば、飽和又は不飽和脂肪族ケトン類、炭素環ケトン類、複素環ケトン類、ケトアルコール類、ケトン酸類又はこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

前記飽和又は不飽和脂肪族ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、ピナコロン、ジエチルケトン、ブチロン、ジイソプロピルケトン、メチルビニルケトン、メチルオキシド、メチルフェブテノン等の炭素数1～40の飽和又は不飽和脂肪族ケトン類等が挙げられる。これら飽和又は不飽和脂肪族は直鎖状又は分枝状のいずれでも良く、不飽和結合の位置は任意である。

前記炭素環ケトン類としては、例えば、シクロブタノン、シクロペントノン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、バレロフェノン、ベンゾフェノン、ジベンジルケトン、2-アセトナフトン等の炭素数1～40の炭素環ケトン類が挙げられる。これらは直鎖状又は分枝状の飽和又は不飽和脂肪族基を有しても良く、不飽和結合の位置は任意であり、また、その置換位置も数も任意である。

前記複素環ケトン類としては、例えば、アセトチエノン、2-アセトフロン等の炭素数1～40の炭素環ケトン類が挙げられる。これらは直鎖状又は分枝状の飽和又は不飽

和脂肪族基を有していても良く、不飽和結合の位置は任意であり、その置換位置も数も任意である。

前記ケトンアルコール類としては、例えば、アセトール、アセトイソ、アセトエチルアルコール、ジアセトンアルコール、フェナシルアルコール、ベンゾイン等の炭素数1～40のケトンアルコール類が挙げられる。これらは炭素環、複素環を有していても良く、また直鎖状又は分枝状の飽和又は不飽和脂肪族基を有する炭素環、複素環を有していても良く、不飽和結合の位置は任意であり、その置換位置も数も任意である。

前記ケトン酸類としては、例えば、ピルビン酸、ベンゾイルギ酸、フェニルピルビン酸等の $\alpha$ -ケトン酸類、アセト酢酸、プロピオニル酢酸、ベンゾイル酢酸等の $\beta$ -ケトン酸、レブリン酸、 $\beta$ -ベンゾイルプロピオン酸等の $\gamma$ -ケトン酸類等の炭素数1～40のケトン酸類が挙げられる。

[0047] 前記アルデヒド類は、アルデヒド基を1又は2以上有する含酸素有機化合物であり、例えば、飽和又は不飽和脂肪族アルデヒド類、炭素環アルデヒド類、複素環アルデヒド類又はこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

前記飽和又は不飽和脂肪族アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオニカルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、ピバリンアルデヒド、カプロンアルデヒド、ペラルゴンアルデヒド、カプリンアルデヒド、ウンデシルアルデヒド、ラウリンアルデヒド、トリデシルアルデヒド、ミリスチンアルデヒド、ペンタデシルアルデヒド、パルミチンアルデヒド、マルガリンアルデヒド、ステアリンアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、プロピオールアルデヒド、グリオキサール、スクシンジアルデヒド等の炭素数1～40の飽和又は不飽和脂肪族アルデヒド類が挙げられる。これら飽和又は不飽和脂肪族は直鎖状又は分枝状のいずれでも良く、不飽和結合の位置は任意である。

前記炭素環アルデヒド類としては、例えば、ベンズアルデヒド、o-トルアルデヒド、m-トルアルデヒド、p-トルアルデヒド、サリチルアルデヒド、シンナムアルデヒド、 $\alpha$ -ナフトアルデヒド、 $\beta$ -ナフトアルデヒド等の炭素数1～40の炭素環アルデヒド類が挙げられる。これら飽和又は不飽和脂肪族は直鎖状又は分枝状のいずれでも良く、不飽和結合の位置は任意であり、置換位置も数も任意である。

前記複素環アルデヒド類としては、例えば、フルフラール等の炭素数1～40の複素環アルデヒド類が挙げられる。これらは直鎖状又は分枝状の飽和又は不飽和脂肪族基を有していても良く、不飽和結合の位置は任意であり、また、その置換位置も數も任意である。

- [0048] 前記カーボネート類は、カーボネート結合を1又は2以上有する含酸素有機化合物であり、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジ-tert-ブチルカーボネート、ジペンチルカーボネート、ジヘキシルカーボネート、ジヘプチルカーボネート、ジオクチルカーボネート、ジノニルカーボネート、ジデシルカーボネート、ジウンデシルカーボネート、ジドデシルカーボネート、ジトリデシルカーボネート、ジテトラデシルカーボネート、ジペンタデシルカーボネート、ジヘキサデシルカーボネート、ジヘプタデシルカーボネート、ジオクタデシルカーボネート、ジフェニルカーボネート等の炭素数1～40の飽和又は不飽和脂肪族、炭素環、飽和又は不飽和脂肪族を有する炭素環、炭素環を有する飽和又は不飽和脂肪族等を有するカーボネート類が挙げられる。これら飽和又は不飽和脂肪族基は直鎖状又は分枝状のいずれでも良く、不飽和結合の位置は任意であり、その置換位置も數も任意である。

またこれらカーボネート類に、アルキレンオキサイドを付加したヒドロキシ(ポリ)オキシアルキレンカーボネート類を用いることもできる。

- [0049] 前記アルコール類は式R-(OH)<sub>n</sub>で、前記カルボン酸類は式R-(COOH)<sub>n</sub>で、前記エステル類は式R-(COO-R')<sub>n</sub>で、前記エーテル類は式R-(O-R')<sub>n</sub>で、前記ケトン類は式R-(CO-R')<sub>n</sub>で、前記アルデヒド類は式R-(CHO)<sub>n</sub>で、前記カーボネート類は式R-(O-COO-R')<sub>n</sub>で表すことができる。

前記R及びR'はそれぞれ別個に、アルキル基、アルケニル基、アルキレン基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等の炭化水素基又はこれら炭化水素基から1個又は2個以上の水素原子を除いた炭化水素基を示す。これら炭化水素基は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エステル結合及びエーテル結合からなる群より選択される1種又

は2種以上の基又は結合を更に有していても良く、炭素、水素及び酸素以外の元素、例えば、窒素、硫黄、複素環化合物、フッ素、塩素等のハロゲン、リン、ホウ素、金属等を含んでいても良い。

前記炭化水素基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは1～40、より好ましくは2～30、特に好ましくは3～20である。

- [0050] 前記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、直鎖又は分枝のペンチル基、直鎖又は分枝のヘプチル基、直鎖又は分枝のオクチル基、直鎖又は分枝のノニル基、直鎖又は分枝のデシル基、直鎖又は分枝のウンデシル基、直鎖又は分枝のドデシル基、直鎖又は分枝のトリデシル基、直鎖又は分枝のテトラデシル基、直鎖又は分枝のペンタデシル基、直鎖又は分枝のヘキサデシル基、直鎖又は分枝のヘptaデシル基、直鎖又は分枝のオクタデシル基、直鎖又は分枝のノナデシル基、直鎖又は分枝のイコシル基、直鎖又は分枝のヘンエイコシル基、直鎖又は分枝のドコシル基、直鎖又は分枝のトリコシル基、直鎖又は分枝のテトラコシル基等の炭素数1～40のアルキル基が挙げられ、好ましくは炭素数2～30のアルキル基、特に好ましくは炭素数3～20のアルキル基である。
- [0051] 前記アルケニル基としては、例えば、ビニル基、直鎖又は分枝のプロペニル基、直鎖又は分枝のブテニル基、直鎖又は分枝のペンテニル基、直鎖又は分枝のヘキセニル基、直鎖又は分枝のヘプテニル基、直鎖又は分枝のオクテニル基、直鎖又は分枝のノネニル基、直鎖又は分枝のデセニル基、直鎖又は分枝のウンデセニル基、直鎖又は分枝のドデセニル基、直鎖又は分枝のトリデセニル基、直鎖又は分枝のテトラデセニル基、直鎖又は分枝のペンタデセニル基、直鎖又は分枝のヘキサデセニル基、直鎖又は分枝のノナデセニル基、直鎖又は分枝のイコセニル基、直鎖又は分枝のヘンエイコセニル基、直鎖又は分枝のドコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のテトラコセニル基等の炭素数2～40のアルケニル基が挙げられ、好ましくは炭素数2～30のアルケニル基、特に好ましくは炭素数3～20のアルケニル基である。  
。

[0052] 前記シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～40のシクロアルキル基が挙げられ、好ましくは炭素数3～20のシクロアルキル基、特に好ましくは炭素数5～8のシクロアルキル基である。

前記アルキルシクロアルキル基としては、例えば、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基等の炭素数4～40のアルキルシクロアルキル基が挙げられ、好ましくは炭素数5～20のアルキルシクロアルキル基、特に好ましくは炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基である。尚、これらアルキルシクロアルキル基において構造異性体があるものは全ての構造異性体が含まれる。

[0053] 前記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～20のアリール基が挙げられ、好ましくは炭素数6～10のアリール基である。

前記アルキルアリール基としては、トリル基、エチルフェニル基、直鎖又は分枝のプロピルフェニル基、直鎖又は分枝のブチルフェニル基、直鎖又は分枝のペンチルフェニル基、直鎖又は分枝のヘキシルフェニル基、直鎖又は分枝のヘプチルフェニル基、直鎖又は分枝のオクチルフェニル基、直鎖又は分枝のノニルフェニル基、直鎖又は分枝のデシルフェニル基、直鎖又は分枝のウンデシルフェニル基、直鎖又は分枝のドデシルフェニル基等の1置換フェニル基、キシリル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、2-メチル-6-tert-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル基、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ベンジル)フェニル基等の同一又は異なる直鎖又は分枝のアルキル基を2以上有するアリール基等のアルキルアリール基が挙げられ、炭素数7～40のアルキルアリール基、好ましくは炭素数7～20のアルキルアリール基、特に好ましくは炭素数7～12のアルキルアリール基である。ここで、アルキル基は更にアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキルを含んでいても良く、また、構造異性体があるものは全ての構造異性

体が含まれる。

前記アリールアルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素数7～40のアリールアルキル基が挙げられ、好ましくは炭素数7～20のアリールアルキル基、特に好ましくは炭素数7～12のアリールアルキル基である。ここで、構造異性体があるものは全ての構造異性体が含まれる。

[0054] 前記含酸素有機化合物は、上述の各化合物の誘導体であっても同様に使用できる。誘導体としては、窒素含有化合物、硫黄、硫黄含有化合物、ホウ素含有化合物、ハロゲン元素、ハロゲン元素化合物、金属元素、有機又は無機金属含有化合物及びアルキレンオキサイドの少なくとも1種を反応させて得られる化合物等が挙げられるが特にこれらに限定されない。例えば、上記アルコール類、カルボン酸類、エステル類、エーテル類、ケトン類、アルデヒド類及びカーボネート類からなる群より選択される少なくとも1種を硫化した化合物、フッ化、塩化等のハロゲン化した化合物、硫酸、硝酸、ホウ酸、リン酸及びこれらの酸のエステル又は金属塩との反応生成物、金属、金属含有化合物又はアルキレンオキサイドと反応させたアルキレンオキサイド付加物、アミン化合物との反応生成物等が挙げられる。

中でも、アルコール類、カルボン酸類、アルデヒド類及びこれらの誘導体からなる群より選択される少なくとも1種と、アミン化合物との反応生成物、例えばマンニッヒ反応生成物、アシル化反応生成物、アミド等が好適に挙げられる。

[0055] 前記アミン化合物としては、例えば、アンモニア、モノアミン、ジアミン、ポリアミンが挙げられる。より具体的には、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペントадеси́л ами́н、ヘキса́деси́л ами́н、ヘptáдеси́л ами́н、オクタ́деси́л ами́н、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジウンデシルアミン、ジドデシルアミン、ジトリデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジペンタデシルアミン、ジヘキサデシルアミン、ジ

ヘプタデシルアミン、ジオクタデシルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルブチルアミン、プロピルブチルアミン等の炭素数1～30の直鎖状又は分枝状のアルキル基を有するアルキルアミン、エテニルアミン、プロペニルアミン、ブテニルアミン、オクテニルアミン、オレイルアミン等の炭素数2～30の直鎖状又は分枝状のアルケニル基を有するアルケニルアミン、メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、ペンタノールアミン、ヘキサノールアミン、ヘプタノールアミン、オクタノールアミン、ノナノールアミン、メタノールエタノールアミン、メタノールプロパノールアミン、メタノールブタノールアミン、エタノールプロパノールアミン、エタノールブタノールアミン、プロパノールブタノールアミン等の炭素数1～30の直鎖状又は分枝状のアルカノール基を有するアルカノールアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン等の炭素数1～30の直鎖状又は分枝状のアルキレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミン、ウンデシルジエチルアミン、ウンデシルジエタノールアミン、ドデシルジプロパノールアミン、オレイルジエタノールアミン、オレイルプロピレンジアミン、ステアリルテトラエチレンペントミン等の上記モノアミン、ジアミン、ポリアミンに炭素数8～20のアルキル基又はアルケニル基を有する化合物、N-ヒドロキシエチルオレイルイミダゾリン等の複素環化合物、これらの化合物のアルキレンオキシド付加物、又はこれらの混合物等が挙げられる。

これら窒素化合物の中でもデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミン、ステアリルアミン等の炭素数10～20の直鎖状又は分枝状のアルキル基、直鎖状又は分枝状のアルキルアミン又は直鎖状又は分枝状のアルケニルアミンが好適に挙げられる。

これら含酸素有機化合物の誘導体の中でも、オレイン酸アミド等の上述の脂肪族モノカルボン酸類のうち、炭素数8～20のカルボン酸と上述のアミン化合物とのアミドが好適に挙げられる。

[0056] 以上、含酸素有機化合物について説明したが、これらの中でも摩擦低減効果に優れることから、ヒドロキシル基を有するものが好ましい。また、ヒドロキシル基の中でも、

カルボキシル基等のカルボニル基に直接結合したヒドロキシル基より、アルコール性ヒドロキシル基の方がより摩擦低減効果が優れていることから好ましい。更に、化合物中のこのようなヒドロキシル基の数は特に限定されないが、より摩擦低減効果に優れることからより多くのヒドロキシル基を有することが好ましい。しかし、前述の潤滑油基油等の媒体と共に使用する場合には、溶解性の点からヒドロキシル基の数は制限を受ける場合がある。

- [0057] 前記脂肪族アミン類としては、炭素数6～30、好ましくは炭素数8～24、特に好ましくは炭素数10～20の直鎖状又は分枝状の脂肪族炭化水素基を有するものが挙げられる。炭素数が6～30の範囲外の場合には、摩擦低減効果が充分に得られない可能性がある。尚、当該範囲の直鎖状又は分枝状の脂肪族炭化水素基を有する場合には、その他の炭化水素基を有していても良い。
- [0058] 前記炭素数6～30の直鎖状又は分枝状の脂肪族炭化水素基としては、例えば、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペントデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペントコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基等のアルキル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペントデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、イコセニル基、ヘンイコセニル基、ドコセニル基、トリコセニル基、テトラコセニル基、ペントコセニル基、ヘキサコセニル基、ヘプタコセニル基、オクタコセニル基、ノナコセニル基、トリアコンテニル基等のアルケニル基等が挙げられる。
- 尚、前記アルキル基又はアルケニル基は直鎖状又は分枝状のいずれでも良く、アルケニル基の二重結合の位置は任意である。
- [0059] 前記脂肪族アミン類としては、上述の炭素数6～30の直鎖状又は分枝状の脂肪族炭化水素基を有するモノアミン、ポリアミン、アルカノールアミン、イミダゾリン化合物等の各種アミン化合物又はこれらの誘導体が例示できる。

モノアミンとしては、例えば、ラウリルアミン、ラウリルジエチルアミン、パルミチンアミン、ステアリルアミン、オレイルアミンが挙げられる。

ポリアミンとしては、例えば、ステアリルテトラエチレンペントミン、オレイルプロピレンジアミンが挙げられる。

アルカノールアミンとしては、例えば、ラウリルジエタノールアミン、ドデシルジプロパンノールアミン、オレイルジエタノールアミンが挙げられる。

含窒素複素環化合物としては、例えば、N-ヒドロキシエチルオレイルイミダゾリンが挙げられる。

前記誘導体としては、アルキレンオキシド付加物、酸変性化合物等が挙げられる。

アルキレンオキシド付加物としては、上述の各種アミン化合物中の窒素原子にアルキレンオキサイドを付加させたものが挙げられる。例えば、炭素数6～28アルキサン基又はアルケニル基を有する第1級モノアミンに、アルキルオキサイドを付加させて得られるN, N-ジポリオキシアルキレン-N-アルキル又はアルケニルアミン、より具体的には、N, N-ジポリオキシエチレン-N-オレイルアミンが挙げられる。

酸変性化合物としては、例えば、上述の各種アミン化合物に、上述のカルボン酸類、好ましくは上述の脂肪族モノカルボン酸類、中でも炭素数2～30の脂肪族モノカルボン酸類、上述の脂肪族多価カルボン酸類、中でもシュウ酸を含む炭素数2～30の脂肪族多価カルボン酸類、上述の炭素環カルボン酸類、中でもフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等を含む炭素数6～30の炭素環カルボン酸類等を作用させて、アミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部を中和したりアミド化したものが挙げられる。

[0060] 本発明の潤滑油において、より摩擦低減効果を改善するために(C)成分を添加することが好ましい。該(C)成分の含有割合は特に制限はないが、潤滑油全量基準で通常3.0質量%以下、好ましくは0.05～3.0質量%、更に好ましくは0.1～2.0質量%、特に好ましくは0.5～1.4質量%である。

[0061] 前記(D)成分として金属系清浄剤としては、例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属スルホネート、アルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレート、アルカリ金属又はアルカリ土類金属フェネート、あるいはアルカリ金属又はアルカリ土類金属カルボキシレート、アルカリ金属又はアルカリ土類金属ナフテネート又はこれら2種以上の混

合物等が挙げられる。

アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム、バリウム等が挙げられる。これら金属系清浄剤の金属としては、アルカリ土類金属が好ましく、特にカルシウムが望ましい。

- [0062] (D)成分は、中性、塩基性、過塩基性のものが挙げられ、そのいずれを用いても良く、中性アルカリ土類金属サリシレートは摩擦低減効果に特に優れる。また、塩基性又は過塩基性金属系清浄剤としては、例えば、炭酸カルシウム及び／又はホウ酸カルシウムを含有する金属系清浄剤が挙げられ、そのいずれも使用可能であるが、摩擦低減性能に特に優れる点で、ホウ酸カルシウムを含有する金属系清浄剤の使用が好ましい。

これらの中でも、アルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレート、アルカリ金属又はアルカリ土類金属フェネート(硫黄架橋していないもの、例えば、アルキレン基で架橋したもの等)、あるいはアルカリ金属又はアルカリ土類金属カルボキシレート等の非硫黄系金属系清浄剤、特に炭酸カルシウム及び／又はホウ酸カルシウム含有アルカリ土類金属サリシレートの使用が好ましく、ホウ酸カルシウム含有アルカリ土類金属サリシレートの使用が特に好ましい。

尚、(D)成分は、摩擦特性を悪化させる場合があるが、この悪影響がより小さい点から中性アルカリ土類金属サリシレート、ホウ酸カルシウムを含有する塩基性又は過塩基性金属系清浄剤が好ましい。

- [0063] 金属系清浄剤(D)の全塩基価は特に制限はないが、通常0～500mgKOH/g、好ましくは10～400mgKOH/gであり、10～150mgKOH/g及び150～350mgKOH/gのいずれか又はこれらを併用することが望ましい。

本発明の潤滑油において金属系清浄剤(D)は、よりスラッジの分散等の清浄性を改善するために必要により添加できる。該(D)成分の含有割合は特に制限はないが、内燃機関用に使用する場合は、潤滑油全量基準で、金属元素換算量で通常1質量%以下、好ましくは0.01～1質量%、より好ましくは0.05質量%以上、その上限は硫酸灰分を低減する点で通常0.3質量%以下、特に0.2質量%以下が好ましい。

- [0064] 前記(E)成分としてのリン系摩耗防止剤は、特に制限はなく、分子中にリンを含有す

る摩耗防止剤であれば良い。

(E)成分としては、例えば、炭素数1～30の炭化水素基を有する亜リン酸エステル類、リン酸エ斯特ル類、チオ亜リン酸エ斯特ル類、チオリン酸エ斯特ル類、ジチオリン酸エ斯特ル類、これらの亜鉛塩等の金属塩及びこれらのアミン塩等のリン化合物が挙げられる。

ここで、炭素数1～30の炭化水素基としては、炭素数1～30の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1～30の直鎖状又は分枝状のアルケニル基、炭素数5～13のシクロアルキル基又は直鎖状若しくは分枝状のアルキルシクロアルキル基、炭素数6～18のアリール基又は直鎖状若しくは分枝状のアルキルアリール基、又は炭素数7～19のアリールアルキル基等のいずれかであることが望ましい。また、アルキル基やアルケニル基は、第1級、第2級及び第3級のいずれであっても良い。

- [0065] 上記炭素数1～30の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペントデシル基、ヘキサデシル基、ヘptaデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基及びテトラコシル基等のアルキル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ブタジエニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペントデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘptaデセニル基及びオレイル基等のオクタデセニル基、ノナデセニル基、イコセニル基、ヘンイコセニル基、ドコセニル基、トリコセニル基及びテトラコセニル基等のアルケニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基及びシクロヘプチル基等のシクロアルキル基、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基、プロピルシクロペンチル基、エチルメチルシクロペンチル基、トリメチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、エチルジメチルシクロペンチル基、プロピルメチルシクロペンチル基、プロピルエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、エチルメチルシクロ

ヘキシル基、トリメチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、エチルジメチルシクロヘキシル基、プロピルメチルシクロヘキシル基、プロピルエチルシクロヘキシル基、ジプロピルシクロヘキシル基、プロピルエチルメチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、エチルシクロヘプチル基、プロピルシクロヘプチル基、エチルメチルシクロヘプチル基、トリメチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基、エチルジメチルシクロヘプチル基、プロピルメチルシクロヘプチル基、プロピルエチルシクロヘプチル基、ジプロピルシクロヘプチル基及びプロピルエチルメチルシクロヘプチル基等のアルキルシクロアルキル基、フェニル基及びナフチル基等のアリール基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、エチルメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、ブチルフェニル基、プロピルメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、エチルジメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基及びドデシルフェニル基等のアルキルアリール基、ベンジル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、フェネチル基、メチルフェネチル基及びジメチルフェネチル基等のアリールアルキル基等が例示できる。

[0066] 上記炭化水素基には、考えられる全ての直鎖状構造及び分枝状構造が含まれ、また、アルケニル基の二重結合の位置、アルキル基のシクロアルキル基への結合位置、アルキル基のアリール基への結合位置、及びアリール基のアルキル基への結合位置は任意である。また、これら炭化水素基は、(ポリ)エチレンオキサイドや(ポリ)プロピレンオキサイド等の(ポリ)アルキレンオキサイドを有していても良い。

ここで、金属塩における金属は何ら制限はないが、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム等のアルカリ土類金属、亜鉛、銅、鉄、鉛、ニッケル、銀、マンガン、モリブデン等の重金属等が挙げられる。これらの中ではカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属及び亜鉛が好ましく、亜鉛が最も好ましい。

[0067] また、ここでアミン塩におけるアミンは何ら制限はないが、例えば、アンモニア、モノアミン、ジアミン、ポリアミンが挙げられる。より具体的には、メチルアミン、エチルアミン

、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジウンデシルアミン、ジドデシルアミン、ジトリデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジペンタデシルアミン、ジヘキサデシルアミン、ジヘプタデシルアミン、ジオクタデシルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルブチルアミン、及びプロピルブチルアミン等の炭素数1～30のアルキル基(これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい)を有するアルキルアミン;エテニルアミン、プロペニルアミン、ブテニルアミン、オクテニルアミン及びオレイルアミン等の炭素数2～30のアルケニル基(これらのアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよい)を有するアルケニルアミン;メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、ペンタノールアミン、ヘキサノールアミン、ヘプタノールアミン、オクタノールアミン、ノナノールアミン、メタノールエタノールアミン、メタノールプロパノールアミン、メタノールブタノールアミン、エタノールプロパノールアミン、エタノールブタノールアミン及びプロパノールブタノールアミン等の炭素数1～30のアルカノール基(これらのアルカノール基は直鎖状でも分枝状でもよい)を有するアルカノールアミン;メチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン及びブチレンジアミン等の炭素数1～30のアルキレン基を有するアルキレンジアミン;ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミン;ウンデシルジエチルアミン、ウンデシルジエタノールアミン、ドデシルジプロパノールアミン、オレイルジエタノールアミン、オレイルプロピレンジアミン、ステアリルテトラエチレンペンタミン等の上記モノアミン、ジアミン、ポリアミンに炭素数8～20のアルキル基又はアルケニル基を有する化合物やN-ヒドロキシエチルオレイルイミダゾリン等の複素環化合物;これらの化合物のアルキレンオキシド付加物;及びこれらの混合物、あるいはアルキル又はアルケニルコハク酸イミドのような化合物等が例示できる。

これらアミン化合物の中でもデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミン及びステアリルアミン等の炭素数10～20のアルキル基又はアルケニル基を有する脂肪族アミン(これらは直鎖状でも分枝状でもよい)が好ましい例として挙げることができる。

- [0068] (E)成分の好適例としては、例えば、前記DLC接触面が、機械、装置の複数の接触面の一部又は主要部に適用される場合は、通常炭素数3～24、好ましくは炭素数4～18、更に好ましくは炭素数4～12の第1級、第2級又は第3級のアルキル基を有するジチオリン酸が挙げられる。特に、炭素数4～12の第1級アルキル基を有するジチオリン酸亜鉛(プライマリー型)及び第2級アルキル基を有するジチオリン酸亜鉛(セカンダリー型)が好ましく、第2級アルキル基を有するジチオリン酸亜鉛が望ましい。
- (E)成分としてプライマリー型ジチオリン酸亜鉛とセカンダリー型ジチオリン酸亜鉛とを用いる場合の比率は、セカンダリー型ジチオリン酸亜鉛がリン質量比で通常50%以上、好ましくは60%以上となるように配合することが望ましい。本発明の潤滑油ではこれらジチオリン酸亜鉛が極めて有用である。
- [0069] (E)成分の別の好適例としては、例えば、前記DLC接触面が、機械、装置の複数の接触面の一部又は主要部、あるいは全部、特に主要部又は全部の接触面に適用される場合においては、非硫黄系リン化合物であり、例えば、炭素数3～24、好ましくは炭素数4～18、特に好ましくは炭素数4～12の第1級、第2級又は第3級のアルキル基を有する亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステル、亜リン酸トリエステル、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、リン酸トリエステル、これらの金属塩及びこれらのアミン塩が挙げられる。中でも、リン酸エステル類、その金属塩及びこれらのアミン塩が好ましく、リン酸モノエステル及び／又はリン酸ジエステルの金属塩及びこれらのアミン塩(アミン錯体)が特に好ましい。
- [0070] 本発明の潤滑油において(E)成分は、より耐磨耗性に優れる点及び過酷な接触面運動となった場合により摩擦低減効果が大きくなる点から必要に応じて添加することができる。該(E)成分の含有割合は特に制限はないが、通常、潤滑油全量基準で5質量%以下、好ましくは0.1～5質量%である。また、本発明の潤滑油を内燃機関用に使用する場合は、(E)成分の含有割合を、潤滑油全量基準で、リン元素換算量で通

常0.1質量%以下、好ましくは0.01～0.1質量%、特に好ましくは0.06～0.08質量%である。

尚、前記(E)成分は、摩擦特性を悪化させる場合があるが、この影響がより小さい点から、硫黄を含まない非硫黄リン系摩耗防止剤の使用が好ましい。

[0071] 本発明の潤滑油及び前述の潤滑油(L)には、要求される性能向上のため、必要に応じて公知の添加剤、例えば、(E)成分以外の摩耗防止剤、無灰分散剤、酸化防止剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、上記以外の他の摩擦調整剤、防錆剤、金属不活性化剤、界面活性剤、抗乳化剤、シール膨潤剤、消泡剤、着色剤及びこれらの混合物からなる群より選択される添加剤を配合することができる。

(E)成分以外の摩耗防止剤、極圧剤としては、公知の摩耗防止剤、極圧剤、例えば、硫化油脂、硫化エステル、硫化オレフィン、ジチオカーバメート及びその誘導体、ジチオリン酸誘導体等の硫黄含有摩耗防止剤、極圧剤が挙げられる。これらの硫黄含有摩耗防止剤は、少量、例えば、潤滑油全量基準で、硫黄元素換算で0.1質量%以下、あるいは全く配合しないことが望ましい。

[0072] 無灰分散剤としては、潤滑油に使用される公知の無灰分散剤が使用できる。好ましい無灰分散剤としては、例えば、ポリブテニルコハク酸イミド系分散剤、ポリブテニルベンジルアミン系分散剤、ポリブテニルアミン系分散剤、マンニッヒ系分散剤等が挙げられる。ここで、ポリブテニル基は、数平均分子量が700～3500、好ましくは900～2500のものを用いるのが良い。また、無灰分散剤として、ホウ素化合物誘導体、カルボン酸誘導体等も好ましく使用できる。

前記無灰分散剤を含有させる場合の含有割合は特に制限はないが、潤滑油全量基準で、通常0.1～15質量%である。

酸化防止剤としては、潤滑油に使用される公知の酸化防止剤が使用でき、好ましくは、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤等の無灰系酸化防止剤、モリブデン系酸化防止剤、銅系酸化防止剤等の金属系酸化防止剤が挙げられ、特にフェノール系酸化防止剤及び／又はアミン系酸化防止剤の使用が望ましい。

前記酸化防止剤を含有させる場合の含有割合は特に制限はないが、潤滑油全量基準で、通常0.01～3質量%である。

[0073] 粘度指数向上剤としては、各種メタクリル酸の重合物やその水添物又はこれらの任意の組合せに係る共重合体やその水添物等のいわゆる非分散型粘度指数向上剤、又は更に窒素化合物を含む各種メタクリル酸エステルを共重合させたいわゆる分散型粘度指数向上剤等が例示できる。また、非分散型又は分散型エチレン- $\alpha$ -オレフイン共重合体及びその水素化物、ポリイソブチレン及びその水添物、スチレン-ジエン水素化共重合体、スチレー-無水マレイン酸エステル共重合体、並びにポリアルキルスチレン等も例示できる。ここで、 $\alpha$ -オレフインとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等が挙げられる。特にポリメタクリレート系の使用が好ましい。これら粘度指数向上剤の分子量は、せん断安定性を考慮して選定することが必要である。具体的には、粘度指数向上剤の数平均分子量は、例えば、分散型及び非分散型ポリメタクリレートでは通常5000～1000000、好ましくは100000～800000であり、ポリイソブチレン又はその水素化物では通常800～5000、エチレン- $\alpha$ -オレフイン共重合体及びその水素化物では通常800～300000、好ましくは10000～200000である。また、粘度指数向上剤を含有させる場合には、単独で又は複数種を任意に組合せて含有させることができ、その含有割合は、潤滑油全量基準で通常0.1～40.0質量%が望ましい。

[0074] 流動点降下剤としては、潤滑油基油に見合う流動点降下剤が使用でき、例えば、ポリメタクリレート系の流動点降下剤が好ましい。

その他の摩擦調整剤としては、二硫化モリブデンや他の公知の摩擦調整剤が挙げられる。

防錆剤としては、例えば、アルキルベンゼンズルフォネート、ジノニルナフタレンスルフォネート、アルケニルコハク酸エステル、多価アルコールエステルが挙げられる。

抗乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル又はポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテルのポリアルキレングリコール系非イオン系界面活性剤等が挙げられる。

金属不活性化剤としては、例えば、イミダゾリン、ピリミジン誘導体、ベンゾトリアゾール又はチアジアゾールが挙げられる。

消泡剤としては、例えば、シリコーン、フルオロシリコーン又はフルオロアルキルエ

ーテルが挙げられる。

- [0075] 本発明の潤滑油において、防錆剤、抗乳化剤を含有させる場合の含有割合は特に制限はないが、潤滑油全量基準で通常0.01—5質量%である。また金属不活性剤を含有させる場合の含有割合は特に制限はないが、潤滑油全量基準で通常0.005—1質量%の範囲から適宜選択できる。
- [0076] 本発明のDLC接触面を有するシステムにおいて、上記DLC接触面、更には非DLC接触面に潤滑油(L)を介在させるには、密閉式、循環式等のシステムの種類に応じて上記接触面に潤滑油(L)を供給し、運転することにより行うことができる。
- 本発明のシステムは、少なくとも一方がDLC膜で被覆された、対向して相対的に運動する一対のDLC接触面を備えたシステムであり、例えば、4サイクル又は2サイクルエンジン等の内燃機関、具体的には、動弁系、ピストン、ピストンリング、ピストンスカート、シリンダライナ、コンロッド、クランクシャフト、ペアリング、軸受け、メタルギヤー、チェーン、ベルト、オイルポンプ等の少なくとも1箇所以上に該DLC接触面を備える内燃機関が挙げられる。また、駆動系伝達機構、例えば、ギヤー、ハードディスクドライブの接触面を有する駆動部、その他摩擦条件が厳しく、低摩擦性が要求される様々なDLC接触面を1箇所以上有するシステムが対象となる。
- [0077] 本発明のシステムにおいて、内燃機関の動弁系における好的実施態様としては、例えば、鉄鋼材料の基盤にDLC膜を形成し円盤状のシムやリフター冠面と、低合金チルド鋳鉄、浸炭鋼又は調質炭素鋼、又はこれらの任意の組合せに係る材料を用いたカムロブからなる接触面等を有する動弁系が挙げられる。
- [0078] 本発明のシステムの潤滑方法は、少なくとも一方がDLC膜で被覆された、対向して相対的に運動する上述のDLC接触面を、上述の潤滑油(L)を供給して潤滑することにより実施できる。このように、本発明の潤滑油である潤滑油(L)を供給してDLC接触面、特にDLC接触面と非DLC接触面との両方を潤滑することにより、各接触面を有するシステム全体の摩擦を低減し、その低摩擦特性を安定的に長期間維持させることができる。

#### 実施例

- [0079] 以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳述するが、本発明はこれらの実施

例に限定されるものではなく、様々に変形、改良が可能である。

#### 実施例1～9、参考例1及び比較例1

低摩擦運動システムにおけるDLC接触面の一例として、エンジンモータリングトルク測定エンジンの動弁システムのシム材として、DLC膜で被覆したシム材を作製した。シム材はSUJ2熱処理材から研磨加工後、ラッピングテープを用いた研磨によって所定の表面粗さ( $R_a = 0.2 \mu m$ 以下)に仕上げた。得られたシム材の表面に、CVD処理によってa-CタイプのDLC膜を膜厚 $1.1 \mu m$ となるように被覆し、更にラッピングテープを用いた研磨によって表面粗さ( $R_a = 0.04 \mu m$ )に仕上げた。尚、シム材の表面硬さHvは1800であった。

#### [0080] (潤滑油組成物の調製)

表1に示す通り、本発明にかかる潤滑油(実施例1～9)、比較用の潤滑油(比較例1)及び参考例として硫黄含有モリブデン錯体を含まない潤滑油(参考例1)を調製した。尚、表1において基油Iは、100°Cにおける動粘度が $4.0 mm^2/s$ 、粘度指数が125、芳香族含有量が1.0質量%、硫黄含有量が0.001質量%の高度水素化分解鉱油である。硫黄含有モリブデン錯体は、希釈油を含むMo含有割合9.9質量%のMoDTCである。摩擦調整剤IIはグリセリンモノオレートである。金属系清浄剤Iは、全塩基価170mgKOH/g、カルシウム含有割合6.8質量%のホウ酸カルシウム含有過塩基性カルシウムサリシレート、金属系清浄剤IIは、全塩基価166mgKOH/g、カルシウム含有割合6.2質量%の炭酸カルシウム含有過塩基性カルシウムサリシレートである。リン系磨耗防止剤Iは、リン含有割合7.2質量%、セカンダリー型/プライマリー型比が65/35(リン含有量の質量比)であるジアルキルジチオリン酸亜鉛、リン系磨耗防止剤IIは、希釈剤を含み、リン含有割合7.5質量%のアルキル基がブチル基であるジアルキルリン酸亜鉛である。また、添加剤パッケージIは、ポリメタクリレート系粘度指数向上剤、フェノール系及びアミン系酸化防止剤、コハク酸イミド系無灰分散剤等を含むパッケージ、添加剤パッケージIIは、ジチオリン酸亜鉛、カルシウムスルホネート等を含むSG級パッケージである。

#### [0081] (性能試験)

##### (1)高温清浄性試験(ホットチューブ試験(HTT))

各潤滑油組成物の高温清浄性をJPI-5S-55-99に準拠して行なった。具体的には、軟質ガラスチューブを純アルミニウム製灼熱ブロックで270°Cに加熱し、このチューブに試験油を0.3ml/hr、空気10ml/分を連続16時間送入することにより行う。試験終了後、チューブを石油エーテルで洗浄し、内壁の汚れから高温清浄性を評価した。評点は、無色透明(汚れ無し)を10点、黒色不透明を0点とし、この間を0.5刻みで評価した。

#### (2)エンジンモータリング摩擦試験

エンジンのシム材として、通常の鋼材を使用したシム材及び、上記のようにDLC膜を被覆したシム材を使用した場合のそれについて以下の条件にてエンジンモータリング摩擦試験を行った。通常の鋼材シム及び比較例1の潤滑油を使用した場合の摩擦トルクを基準として、DLC膜で被覆したシム材を用い、上記潤滑油を使用した場合について摩擦トルク低減率を測定した。結果を表1に示す。

尚、エンジンモータリング摩擦試験は、エンジン全体の摩擦トルクを測定するもので、SRV摩擦試験のような境界潤滑領域の評価とは異なり、境界潤滑領域、混合潤滑領域及び流体潤滑領域における総合的な摩擦低減性能の評価が可能である。また、本試験は、同一潤滑油が潤滑するエンジンの全潤滑箇所のうち、DLC膜で被覆したシム材のみとしたので、DLC接触面だけでなく、通常のエンジンの鋼材を中心とする、DLC膜を有さない非DLC接触面を同時に潤滑するシステムの摩擦低減性能を評価するものである。

#### <試験条件>

A:油温100°C、エンジン回転数700rpm、B:油温60°C、エンジン回転数3500rpm、

[0082] [表1]

基油(基油全量基準、質量%)	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		実施例9		参考例1		
	基油I(潤滑油基油(A))	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)硫黄含有モリブデン錯体	0.5	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—	—	—
(C)摩擦調整剤I	1.0	1.0	—	1.0	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(D)金属系清浄剤I	3.0	—	—	—	—	3.0	—	—	—	—	3.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(D)金属系清浄剤II	—	3.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(E)リン系磨耗防止剤I	1.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(E)リン系磨耗防止剤II	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
添加剤パケージI	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	—	—	—
添加剤パケージII	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13.6
高温清浄性試験 HTT(270°C)	1.0	1.0	5	7	1.0	7	1.0	7	1.0	7	1.0	7	1.0	7	1.0	10	10	10	10	10	10
性能試験結果	エジマーティング摩擦試験		シム材		a-C材		a-C材		a-C材		a-C材		a-C材		a-C材		a-C材		a-C材		
摩擦トルク低減率(%)	2.0.4	19.0	13.5	25.4	11.2	13.5	22.4	18.4	11.2	10.2	9.5	8.5	9.5	8.5	9.5	8.5	9.5	8.5	9.5	8.5	9.5
摩擦トルク低減率(%)	3500rpm,60°C	6.5	8.0	6.3	9.1	5.6	9.2	6.0	9.2	6.0	9.2	6.0	9.2	6.0	9.2	6.0	9.2	6.0	9.2	6.0	9.2

[0083] 表1より、DLC膜で被覆したシム材と実施例の潤滑油を使用した場合、通常の鋼材シム及び比較例1の潤滑油を使用した場合の摩擦トルクに対し、高温、低回転条件では優れた摩擦トルク低減率が示された。特に実施例1の潤滑油では20%を超える

極めて優れた摩擦トルク低減率が示された。また、実施例2の潤滑油においても、同様に摩擦トルク低減率は19%と極めて優れていた。即ち、本発明の潤滑油は、DLC接触面に対して有効であるだけでなく、更に非DLC接触面をも有するシステムに対しても極めて優れた摩擦低減性能を示すことが判った。

## 請求の範囲

- [1] 少なくとも一方がダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜で被覆された、対向して相対的に運動する一対のDLC接触面を備え、該DLC接触面間に、以下に示す基油(X)を主成分とする潤滑油基油(A)及び硫黄含有モリブデン錯体(B)を含む潤滑油(L)を介在させたDLC接触面を有するシステム。
- 前記基油(X)は、水素化分解鉱油、ワックス異性化鉱油及びポリ- $\alpha$ -オレフィン系基油の少なくとも1種からなり、且つ100°Cにおける動粘度が2~20mm<sup>2</sup>/s、全芳香族含有量が5質量%以下、硫黄含有量が0.005質量%以下を示す。
- [2] 潤滑油(L)が、摩擦調整剤(C)、金属系清浄剤(D)及びリン系摩耗防止剤(E)の少なくとも1種を更に含む請求項1記載のシステム。
- [3] 摩擦調整剤(C)が、炭素数1~40のエステル類、アミン類、アミド類、アルコール類、エーテル類、カルボン酸類、ケトン類、アルデヒド類及びカーボネート類の少なくとも1種からなる請求項2記載のシステム。
- [4] 摩擦調整剤(C)が、含酸素有機化合物及び脂肪族アミン類の少なくとも1種からなる請求項2記載のシステム。
- [5] 潤滑油基油(A)における硫黄含有量が0.005質量%以下又は実質的に硫黄を含まない請求項1記載のシステム。
- [6] 前記DLC接触面が、内燃機関に備えられた接触面である請求項1記載のシステム。
- [7] 前記DLC接触面に加えて、対向して相対的に運動するDLC膜を有していない一対の非DLC接触面を備え、前記DLC接触面間と該非DLC接触面間の両方の接触面間に潤滑油(L)を介在させた請求項1記載のシステム。
- [8] 少なくとも一方がDLC膜で被覆された、対向して相対的に運動する一対のDLC接触面間に、以下に示す基油(X)を主成分とする潤滑油基油(A)及び硫黄含有モリブデン錯体(B)を含む潤滑油(L)を介在させて潤滑する請求項1記載のシステムの潤滑方法。

前記基油(X)は、水素化分解鉱油、ワックス異性化鉱油及びポリ- $\alpha$ -オレフィン系基油の少なくとも1種からなり、且つ100°Cにおける動粘度が2~20mm<sup>2</sup>/s、全芳香

族含有量が5質量%以下、硫黄含有量が0.005質量%以下を示す。

- [9] 少なくとも一方がDLC膜で被覆された、対向して相対的に運動する一対のDLC接觸面を有するシステムを潤滑するための潤滑油であって、  
水素化分解鉱油、ワックス異性化鉱油及びポリ- $\alpha$ -オレフィン系基油の少なくとも1種からなり、且つ100°Cにおける動粘度が2~20mm<sup>2</sup>/s、全芳香族含有量が5質量%以下、且つ硫黄含有量が0.005質量%以下である基油(X)を主成分とする潤滑油基油(A)及び硫黄含有モリブデン錯体(B)を含むDLC接觸面を有するシステム用潤滑油。
- [10] 摩擦調整剤(C)、金属系清浄剤(D)及びリン系摩耗防止剤(E)の少なくとも1種を更に含む請求項9記載の潤滑油。
- [11] 摩擦調整剤(C)が、炭素数1~40のエステル類、アミン類、アミド類、アルコール類、エーテル類、カルボン酸類、ケトン類、アルデヒド類及びカーボネート類の少なくとも1種からなる請求項10記載の潤滑油。
- [12] 摩擦調整剤(C)が、含酸素有機化合物及び脂肪族アミン類の少なくとも1種からなる請求項10記載の潤滑油。
- [13] 硫黄含有モリブデン錯体(B)の含有割合が、潤滑油全量基準で、モリブデン元素換算量で0.02~0.1質量%である請求項9記載の潤滑油。
- [14] 金属系清浄剤(D)が、非硫黄系金属系清浄剤を主成分とする請求項10記載の潤滑油。
- [15] 非硫黄系金属系清浄剤が、中性アルカリ土類金属サリシレート及びホウ酸カルシウム含有塩基性又は過塩基性金属系清浄剤の少なくとも1種を含む請求項14記載の潤滑油。
- [16] リン系摩耗防止剤(E)が、ジチオリン酸亜鉛を含む請求項10記載の潤滑油。
- [17] リン系摩耗防止剤(E)が、非硫黄系リン化合物を含む請求項10記載の潤滑油。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011375

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C10M169/04, F01M11/00, F16H57/04//(C10M169/04, 101:02, 107:02, 129:00, 133:00, 135:00, 137:00, 159:20), C10N10:04, 10:12, 20:02, 30:04, 30:06, 30:08, 40:04, 40:25

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C10M101/02, 107/02-107/18, 129/00-129/95, 133/00-133/58, 135/00-135/06, 137/00-137/16, 159/20-159/24, 169/04, C10N10:04, 10:12, 20:02, 30:04-30:08, 40:04, 40:25-40:28, F01M11/00, F06H57/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-316686 A (Shojiro MIYAKE et al.), 16 November, 2001 (16.11.01), (Family: none)	1-17
Y	JP 2001-192864 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 17 July, 2001 (17.07.01), (Family: none)	1-17
Y	JP 2000-297373 A (Shojiro MIYAKE et al.), 24 October, 2000 (24.10.00), & DE 10017459 A1	1-17

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
27 October, 2004 (27.10.04)Date of mailing of the international search report  
16 November, 2004 (16.11.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011375

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-509125 A (Exxon Chemical Patents Inc.), 16 December, 1993 (16.12.93), & CA 2086757 C & DE 69116697 T2 & EP 553100 A1 & US 5282990 A & WO 92/02602 A1	1-17
Y	JP 7-508049 A (Exxon Chemical Patents Inc.), 07 September, 1995 (07.09.95), & AU 9339769 A & CA 2132523 C & EP 638117 A1 & MX 184064 A & WO 93/21289 A1	1-17
Y	JP 2003-505533 A (Infinum International Ltd.), 12 February, 2003 (12.02.03), & EP 1200542 A1 & US 6333298 B1 & WO 01/05917 A1	1-17
P,X	JP 2003-238982 A (Nippon Oil Corp. et al.), 27 August, 2003 (27.08.03), & EP 1338641 A1 & US 2003/0162672 A1	1-17
P,X	JP 2004-155891 A (Nippon Oil Corp. et al.), 03 June, 2004 (03.06.04), & EP 1418353 A2 & US 2004/0092405 A1	1-17

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. C10M 169/04, F01M 11/00, F16H 57/04

//(C10M 169/04, 101:02, 107:02, 129:00, 133:00, 135:00, 137:00, 159:20)

C10N 10:04, 10:12, 20:02, 30:04, 30:06, 30:08, 40:04, 40:25

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. C10M 101/02, 107/02-107/18, 129/00-129/95, 133/00-133/58, 135/00-135/36, 137/00-137/16, 159/20-159/24, 169/04, C10N 10:04, 10:12, 20:02, 30:04-30:08, 40:04, 40:25-40:28, F01M 11/00, F16H 57/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2001-316686 A (三宅正二郎 外1名), 2001. 11. 16 (ファミリーなし)	1-17
Y	J P 2001-192864 A (住友電気工業株式会社), 2001. 07. 17 (ファミリーなし).	1-17

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

27. 10. 2004

## 国際調査報告の発送日

16.11.2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

山本 昌広

4V 9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C(続き)	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 2000-297373 A (三宅正二郎 外1名), 2000. 10. 24 &DE 10017459 A1	1-17
Y	JP 5-509125 A (エクソン・ケミカル・パテント・インク), 1993. 12. 16 &CA 2086757 C &DE 69116697 T2 &EP 553100 A1 &US 5282990 A &WO 92/02602 A1	1-17
Y	JP 7-508049 A (エクソン ケミカル パテント インコーポレイテッド), 1995. 09. 07 &AU 9339769 A &CA 2132523 C &EP 638117 A1 &MX 184064 A &WO 93/21289 A1	1-17
Y	JP 2003-505533 A (インフィニーム インターナショナル リミテッド), 2003. 02. 12 &EP 1200542 A1 &US 6333298 B1 &WO 01/05917 A1	1-17
P, X	JP 2003-238982 A (新日本石油株式会社 外1名), 2003. 08. 27 &EP 1338641 A1 &US 2003/0162672 A1	1-17
P, X	JP 2004-155891 A (新日本石油株式会社 外1名), 2004. 06. 03 &EP 1418353 A2 &US 2004/0092405 A1	1-17

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
20 July 2006 (20.07.2006)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 2006/075219 A2**

(51) International Patent Classification:  
**C23C 16/26 (2006.01)**

(74) Agent: **SIEFFERT, Kent, J.; Shumaker & Sieffert, P.A.,**  
8425 Seasons Parkway, Suite 105, St. Paul, MN 55125  
(US).

(21) International Application Number:

PCT/IB2006/000008

(81) Designated States (*unless otherwise indicated, for every kind of national protection available*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date: 5 January 2006 (05.01.2006)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
2005-004397 11 January 2005 (11.01.2005) JP

(71) Applicants (*for all designated States except US*): NISSAN MOTOR CO., LTD [JP/JP]; 2, Takara-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa, 221-0023 (JP). NISSAN TECHNICAL CENTER NORTH AMERICA, INC. [US/US]; 39001 Sunrise Drive, Farmington Hills, MI 48333-3487 (US).

(72) Inventors; and

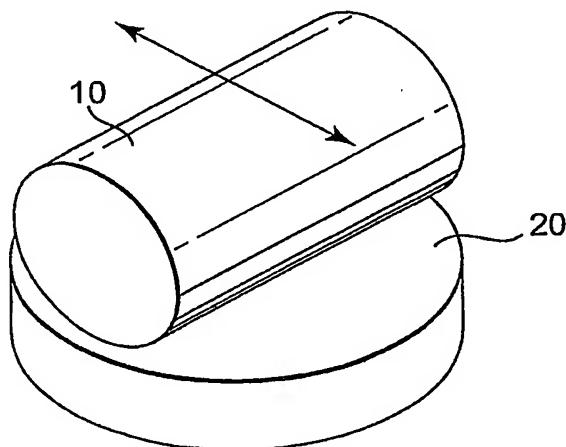
(75) Inventors/Applicants (*for US only*): UENO, Takafumi [JP/JP]; 7-4-28 Kitaterao, Tsurumi-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 230-0074 (JP). MABUCHI, Yutaka [JP/JP]; 37-28-305, Ikebukuro, Naka-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 231-0834 (JP). KANO, Makoto [JP/JP]; 4-2-1-3-405 Ryokuen, Izumi-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 245-0002 (JP). ABE, Saburo [JP/JP]; 2701-2-705 Kamiimaizumi, Ebina-shi, Kanagawa 243-0431 (JP).

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: LOW FRICTION SLIDING MECHANISM



(57) Abstract: A sliding mechanism includes a contact area between at least two sliding members. A low friction coating is applied on at least a portion of one of the at least two sliding members at the contact area. The low friction coating is a hard carbon including a diamond like carbon material selected from the group consisting of diamond, amorphous a-C diamond like carbon (DLC), and amorphous a-C:H DLC. A grease is applied on the low friction coating, wherein the grease comprises a base oil selected from the group consisting of ester oils, ether oils and combinations thereof.

WO 2006/075219 A2

## LOW FRICTION SLIDING MECHANISM

[0001] This application claims priority from Japanese Patent Application No. 2005-004397, filed January 11, 2005, the entire contents of which is incorporated herein by reference.

### TECHNICAL FIELD

[0002] The invention relates to low friction coatings that reduce friction between moving parts.

### BACKGROUND

[0003] In many industrial applications such as, for example, vehicular parts, machine tools, saws and the like, parts contact one another in a contact area that may be a point, a line, or a surface region. Low friction coatings and/or lubricating oils may be applied to the contact area to reduce the friction that occurs between the moving parts. The reduced coefficient of friction at the contact area improves efficiency, reduces wear, and decreases operational noise. If the parts are used in a vehicle such as an automobile, and in certain cases the use of low friction coatings may reduce fuel consumption.

[0004] Hard carbon materials, particularly DLC (Diamond-Like-Carbon) materials, have been used in low friction coatings to reduce the coefficient of friction between the contact areas of parts that move with respect to one another, referred to herein generally as sliding members or sliding parts. The DLC materials have a low coefficient of friction in air. However, the coefficient of friction of a particular coating material in air does not necessarily correlate with the coefficient of friction of that coating material in the presence of a lubricating oil or grease. Since sliding members typically operate with a thin layer of a lubricant in the contact area, it would be desirable to obtain a low friction hard carbon coating that provides a reduced coefficient of friction in the presence of such lubricants.

### SUMMARY

[0005] In one embodiment, a sliding mechanism includes a contact area between at least two sliding members. A low friction coating is applied on at least a portion of one of the at least two sliding members at the contact area. The low friction coating is a hard carbon

film, which is a thin film, including a diamond like carbon material selected from the group consisting of diamond, amorphous a-C diamond like carbon (DLC), and amorphous a-C:H DLC. A grease is applied on the low friction coating, wherein the grease comprises a base oil selected from the group consisting of ester oils, ether oils and combinations thereof.

[0006] In another embodiment, a method includes forming a low friction coating on at least a portion of a sliding member. The low friction coating is a hard carbon film including a diamond like carbon material selected from the group consisting of diamond, amorphous a-C diamond like carbon (DLC), and amorphous a-C:H DLC. The method further includes adding a grease on the low friction coating, wherein the grease includes a base oil selected from the group consisting of ester oils, ether oils and combinations thereof.

[0007] In an additional embodiment, a sliding member includes a low friction coating on at least a portion thereof. The low friction coating is a thin film including an amorphous a-C:H diamond-like carbon, wherein the a-C:H in the thin film includes less than or equal to 20% by mass H.

[0008] In yet another embodiment, a sliding mechanism includes at least two sliding members. The sliding members include friction reducing means include a combination of a diamond like carbon film and a grease including at least one of an ester and an ether base oil.

[0009] The embodiments of the disclosure may provide one or more advantages. For example, application of a hard carbon film and a grease decreases wear to the sliding mechanism by reducing the coefficient of friction in contact areas between adjacent sliding members. The low frictional coefficient may also reduce the amount of noise produced by the sliding mechanism, and reduce frictional energy losses.

[0010] The details of one or more embodiments of the invention are set forth in the accompanying drawings and the description below. Other features, objects, and advantages of the invention will be apparent from the description and drawings, and from the claims.

#### BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

[0011] FIG. 1 is a perspective view illustrating an exemplary cylinder-on-disc reciprocal movement friction testing machine.

[0012] FIG. 2 is a graph showing experimental coefficients of friction for exemplary materials.

## DETAILED DESCRIPTION

[0013] Sliding mechanisms are very common among mechanical devices, such as, for example, vehicular parts, particularly vehicular engine parts, machine tools and punches, saws, and material handling equipment. A sliding mechanism typically includes at least two sliding members that contact one another in a contact area. The contact area may be a point, a line, or an area on the surface of one of the members.

[0014] In one embodiment, this disclosure describes a sliding member with low friction coating including a hard carbon film, which is a thin film. The low friction coating is applied to any portion of the sliding member, and is preferably applied at a contact area where the sliding member contacts a second sliding member in a sliding mechanism. The second sliding member in the sliding mechanism may optionally have applied thereto in the contact area the low friction coating.

[0015] The hard carbon film in the low friction coating is typically a thin film including carbon. The thin film is preferably a crystalline hard carbon film selected from diamond and diamond-like carbon (DLC). The DLC thin film is made, or formed, from amorphous materials composed primarily of carbon atoms. The DLC materials include both mixed and amorphous  $sp^3$  and  $sp^2$  bonds.

[0016] The diamond thin films may be deposited using, for example, chemical vapor deposition (CVD), and include a cubic crystal structure with an  $a_0$  of 3.561 Å.

[0017] The DLC thin films include a-C (amorphous carbon), which consists only of carbon atoms, a-C:H (hydrogen amorphous carbon), which includes both hydrogen and carbon. The a-C and a-C:H materials may optionally include metal atoms such as, for example, titanium (Ti), molybdenum (Mo) and combinations thereof, and are generally referred to as MeC films.

[0018] In the a-C:H films, the amount of hydrogen is preferably less than or equal to 20% by mass, preferably less than or equal to 10 percent by mass, and more preferably less than or equal to 0.5 percent by mass.

[0019] The thickness of the low friction coating applied to the sliding member depends on the type or required performance of the sliding mechanism, the type of materials that

the sliding members are made from, and the roughness of the surface of the sliding parts. Generally, the low friction coating is approximately 0.3 to 2.0 microns ( $\mu\text{m}$ ) thick.

[0020] The surface roughness of low friction coating depends on the type or required performance of the sliding mechanism in question, the type of material (base material) that the sliding members are made from, and the roughness of the surface of the sliding parts. The surfaces of the sliding members, or the contact areas on the sliding members, are machined to a desired surface roughness before the low friction coating is applied. For example, if the sliding member is a part in an automobile engine, the member typically has an average surface roughness ( $R_a$ ) of 0.5 $\mu\text{m}$  or less, preferably 0.2 $\mu\text{m}$  or less for aluminum alloy materials and 0.1 $\mu\text{m}$  or less for iron alloy materials.

[0021] The low friction coatings may be applied to the sliding members by any conventional technique including, for example, chemical vapor deposition (CVD), physical vapor deposition (PVD), ion beam deposition, plasma assisted CVD, sputtering and the like.

[0022] As noted above, a lubricant may optionally be applied to a contact area between any of the sliding members in the sliding mechanism. The lubricant may vary widely depending on the intended application of the sliding mechanism, but preferred lubricants include greases derived from base oils selected from ester oils, ether oils, or a combination thereof. The preferred greases may also include other natural oils or synthetic oils such as mineral oil, silicone oil, and fluorocarbon oil.

[0023] The ester oil may be a natural oil or a synthetic oil, as long as it can be used as an ingredient for a lubricant. Some examples of the ester oil include ditridecyl glutarate, dioctyl adipate, diisodecyl adipate, ditridecyl adipate, dioctyl sebacate, trimethylolpropane caprylate, trimethylolpropane peralgonate, trimethylolpropane isostearynnate, pentaerythritol2-ethylhexanoate, and pentaerythritol peralgonate. Trimethylolpropane caprylate is a preferred ester oil.

[0024] The ether oil may also be a natural oil or a synthetic oil, as long as it can be used as an ingredient for a lubricant. Some example of the ether oil include polyoxyalkylene glycol, dialkyldiphenyl ether, and polyphenyl ether. A preferred ether oil is dialkyldiphenyl ether.

[0025] The base oil used in the grease, which contains ingredients such as those described above, typically has a viscosity of approximately 2-100 millimeters squared per second ( $\text{mm}^2/\text{sec}$ ), preferably 2-40  $\text{mm}^2/\text{sec}$ , and more preferably 10-20  $\text{mm}^2/\text{sec}$ .

[0026] In addition, to provide improved wear resistance and enhanced resistance to evaporation, the kinetic viscosity of the base oil preferably remains above 2 mm<sup>2</sup>/sec. To provide enhanced performance at low temperatures, the kinetic viscosity of the base oil is preferably no more than 100 mm<sup>2</sup>/sec. Further, the viscosity index of the base oil is generally more than 100, specifically more than 120, and preferably more than 140. Selecting a base oil with a high viscosity index and excellent low viscosity properties may provide reduced oil consumption.

[0027] The grease may optionally include thickeners such as, for example, metallic and non-metallic soaps. Metallic soap materials may include sodium, calcium, aluminum, lithium, barium, copper, and lead salts of higher fatty acids. The salts may include higher fatty acids with lower fatty acids or with a dibasic acid, or some combination thereof. For these metallic soap materials, calcium stearate, lithium stearate, lithium hydroxy stearate, sodium stearate, and aluminum stearate are preferred materials. Furthermore, non-metallic soap materials include inorganic materials (organic thickeners) such as silicagel or bentonite, and organic materials (inorganic thickeners) such as copper phthalocyanine, allylurea, imidederivative, and Indanthrene-Blue. Other inorganic and organic materials may be used as non-metallic soap materials. For these non-metallic soap thickeners, urea compounds such as diurea, sodium terephthalamate, and polytetra fluoroethylene (PTFE) are preferred.

[0028] The grease may also include other components in addition to the base oil and thickeners described above. These other components may include antioxidants, cleaning agents, wear preventative agents, solid lubricants, and other types of elements.

Antioxidants include, but are not limited to, those conventionally used in grease such as amine compounds, phenol, sulfur compounds, and carbamate. Cleaning agents include, but are not limited to, those conventionally used for grease such as sulfonate, phenate, salicylate, and amin compounds. Wear preventative agents include, but are not limited to, those conventionally used for grease such as phosphate ester, zinc alkyldithiophosphate, sulfer compounds, and chloride. Solid lubricants include, but are not limited to, those conventionally used for grease such as molybdenum disulfide, graphite, PTFE, and carbon Black.

[0029] Furthermore, the nature of the grease itself is influenced by the purpose for which the sliding mechanism is used and the operation status. Typically, the grease preferably has a grade of approximately 265 to 295 and a dropping point of 100°C to 300°C.

[0030] The materials from which the sliding members are made include, but are not limited to, metallic materials typified by iron based alloys such as steel and nonferrous alloys such as aluminum alloy, resin materials typified by various types of rubbers and plastics, and ceramic materials. The sliding members may be made of the same material, or may be different materials.

[0031] The low friction sliding mechanism that includes the sliding members may be applicable to various kinds of sliding mechanisms for which grease is required under the conditions of relatively high temperature and high pressure. Although this application may be valuable in any particular type of machine or device, it is specifically used as a sliding mechanism in a vehicle such as an automobile. Some examples of a sliding mechanism in an automobile include a ball bearing and a sleeve where sliding occurs between metals, a seal ring and a drive shaft sliding where occurs between metal and rubber, and a bearing made from resin and a universal joint where sliding occurs which is the equivalent of sliding between metal and plastic.

### Examples

[0032] FIG. 1 is a perspective view of an exemplary Cylinder-On-Disc Single Reciprocal Movement Friction Testing Machine to measure the coefficient of friction at a contact area between sliding members in a sliding mechanism. As shown in the example of FIG. 1, a cylinder shaped test piece 10 and a disc shaped test piece 20 are created from SUJ2 steel. The cylinder shaped test piece 10 had a diameter of 15 mm and a length of 22 mm. Disc shaped test piece 20 had a diameter of 24 mm and a thickness of 7.9 mm.

[0033] A DLC a-C:H thin film with approximately 0.5% atomic percent of hydrogen by mass or less was added to test pieces 10 and 20. The DLC thin film, which had a Knoop hardness of  $HK=2170 \text{ kg/mm}^2$ , maximum surface roughness ( $Ry$ ) of  $0.03 \mu\text{m}$ , and thickness of  $0.5 \mu\text{m}$ , was formed on the surface of the upper sliding part of the disc shaped test piece 20 by a PVD Arc Ion Type Plating method to create disc shaped test piece 20. The resulting cylinder shaped test piece 10 and the disc shaped test piece 20 created the exemplary sliding mechanism.

[0034] Approximately 0.3 g of the grease shown in Table 1 below was applied at the contact area between the cylinder shaped test piece 10 and the disc shaped test piece 20. Pieces 10 and 20 were created differently, as also shown in Table 1, where the corresponding grease was applied to each piece.

[0035] A load of 100 Newtons (N) was applied between pieces 10 and 20, where piece 10 moved an amplitude of 1.5 mm at a frequency of 50 Hz. Each testing period lasted 10 minutes in a temperature of 80°C.

[0036] A friction test was conducted to measure the coefficients of friction for each sample, and the coefficients of friction of the sliding mechanism were tested 10 minutes after the start of testing each sample are shown in the plot of FIG. 2. FIG. 2 does not include numerical values of each coefficient of friction, but provides exemplary comparisons between the coefficients of friction measured for samples 1-4 Comparative Materials 1 to 6 do not include a DLC coating material or other hard carbon film.

[0037] The results shown in FIG. 2 indicate that a hard carbon film reduces the coefficient of friction when compared to non-hard carbon film coated materials. Excluding cases in which a DLC thin film was not formed on the disc shaped test piece, the same operations of samples 1 to 4 were repeated and the coefficients of friction were measured. The obtained results are also shown in Figure 2.

**Table 1**

	Disc shaped test piece material	Cylinder shaped test piece material	Grease	
			Base Oil	Thickener
Sample 1	DLC Coating Material <sup>*1</sup>	SUJ2	Ester	Li Stearate
Sample 2	DLC Coating Material <sup>*1</sup>	SUJ2	Ester	Li Stearate
Sample 3	DLC Coating Material <sup>*1</sup>	SUJ2	Ester	Diurea
Sample 4	DLC Coating Material <sup>*1</sup>	SUJ2	Ester	Diurea
Comparative Material 1	SUJ2	SUJ2	Ester	Li Stearate
Comparative Material 2	SUJ2	SUJ2	Ester	Li Stearate
Comparative Material 3	SUJ2	SUJ2	Mineral Oil	Li Stearate
Comparative Material 4	SUJ2	SUJ2	Ester	Diurea
Comparative Material 5	SUJ2	SUJ2	Ester	Diurea
Comparative Material 6	SUJ2	SUJ2	Mineral Oil	Diurea

Table 1 describes the materials and greases used to generate the coefficient of friction data displayed in FIG. 2. All greases used in Table 1 include the same additives including of an antioxidant, a cleaning agent, a wear preventative agent, and a solid lubrication oil. The asterisk indicates that the surface of the upper sliding part of a disc shaped test piece 20 is made from SUJ2 alloy on which a DLC thin film is coated.

[0038] Various implementations and embodiments of the invention have been described. Nevertheless, it is understood that various modifications can be made without departing from the invention. These and other embodiments are within the scope of the following claims.

**CLAIMS:**

1. A sliding mechanism comprising:
  - a contact area between at least two sliding members;
  - a low friction coating on at least a portion of one of the at least two sliding members at the contact area, wherein the low friction coating is a hard carbon film; and
  - a grease on the low friction coating, wherein the grease comprises a base oil selected from the group consisting of ester oils, ether oils and combinations thereof.
2. The sliding mechanism of claim 1, wherein the hard carbon having a diamond like carbon material selected from the group consisting of diamond, amorphous a-C diamond like carbon (DLC), and amorphous a-C:H DLC.
3. The sliding mechanism of claim 1, wherein the low friction coating film comprises a-C:H.
4. The sliding mechanism of claim 2, wherein the a-C:H in the hard carbon film comprises less than or equal to 20% by mass H.
5. The sliding mechanism of claim 2, wherein the a-C:H in the hard carbon film comprises less than or equal to 10% by mass H.
6. The sliding mechanism of claim 2, wherein the a-C:H in the hard carbon film comprises less than 0.5% by mass H.
7. The sliding mechanism of claim 1, wherein the hard carbon film further comprises a metal selected from the group consisting of Ti and Mo and combinations thereof.
8. The sliding mechanism of claim 1, wherein the grease further comprises a metallic soap selected from the group consisting of calcium compounds, lithium compounds, urea compounds and combinations thereof.

9. A method comprising:

forming a low friction coating on at least a portion of a sliding member, wherein the low friction coating is a hard carbon film comprising a diamond like carbon material selected from the group consisting of diamond, amorphous a-C diamond like carbon (DLC), and amorphous a-C:H DLC; and

adding a grease on the low friction coating, wherein the grease comprises a base oil selected from the group consisting of ester oils, ether oils and combinations thereof..

10. The method of claim 9, wherein the low friction coating film comprises a-C:H.

11. The method of claim 9, wherein the a-C:H in the hard carbon film comprises less than or equal to 20% by mass H.

12. The method of claim 9, wherein the a-C:H in the hard carbon film comprises less than or equal to 10% by mass H.

13. The method of claim 9, wherein the a-C:H in the hard carbon film comprises less than 0.5% by mass H.

14. The method of claim 9, wherein the hard carbon film further comprises a metal selected from the group consisting of Ti and Mo and combinations thereof.

15. The method of claim 9, wherein the grease further comprises a metallic soap selected from the group consisting of calcium compounds, lithium compounds, urea compounds and combinations thereof.

16. A sliding member comprising a low friction coating on at least a portion thereof, wherein the low friction coating is a hard carbon film comprising an amorphous a-C:H diamond-like carbon, wherein the a-C:H in the hard carbon film comprises less than or equal to 20% by mass H.

17. The sliding member of claim 16, wherein the member further comprises a lubricant on the hard carbon film, the lubricant comprising a grease derived from a base oil selected from the group consisting of ester oils, ether oils and combinations thereof.

18. The sliding member of claim 17, wherein the hard carbon film further comprises a metal selected from the group consisting of Ti and Mo and combinations thereof.

19. The sliding mechanism of claim 17, wherein the grease further comprises a metallic soap comprising at least one of calcium, lithium, or urea compounds.

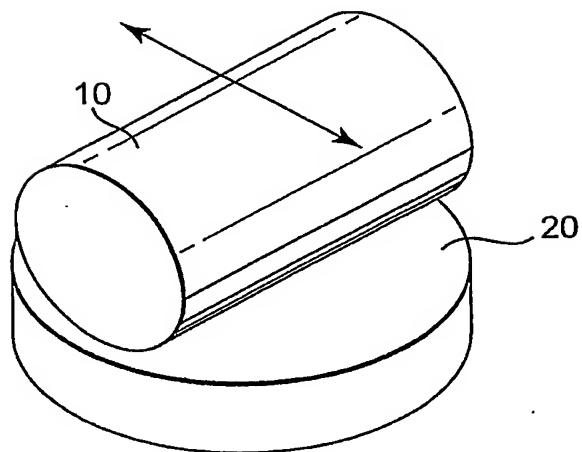
20. A sliding mechanism comprising at least two sliding members, wherein the sliding members comprise friction reducing means, the friction reducing means comprising a combination of a diamond like carbon film and a grease comprising at least one of an ester or an ether base oil.

21. A movement structure comprising:

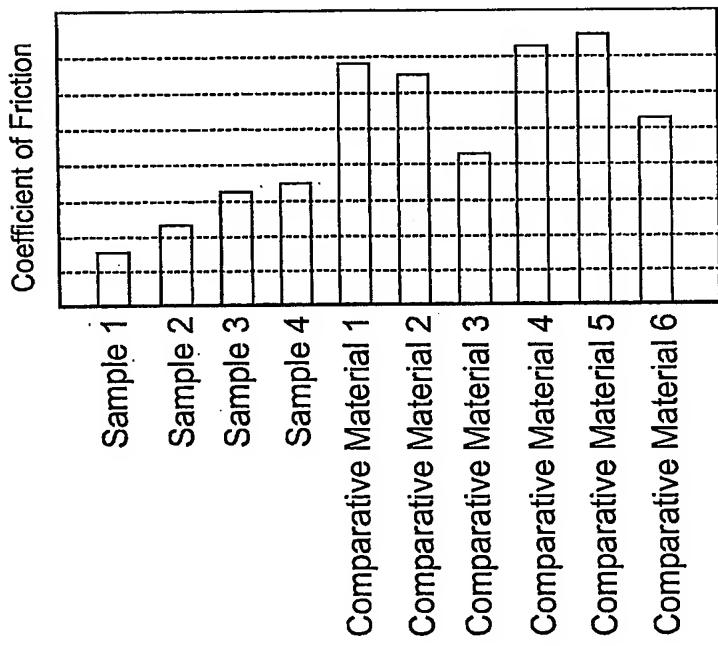
at least two sliding members;

a hard carbon film on at least a portion of one of the at least two sliding members, wherein hard carbon film comprises less than or equal to 20% by mass H; and

a grease on the hard carbon film, wherein the grease comprises a base oil selected from the group consisting of ester oils, ether oils and combinations thereof.



**Fig. 1**



**Fig. 2**